

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO LÁBIL DE Ba EM ÁGUA PRODUZIDA
DE PETRÓLEO UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES
FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO COM A MEMBRANA
FOSFATO DE CELULOSE (P81) COMO AGENTE LIGANTE.**

WELLINGTON DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – Área de Concentração em Geociências e Meio Ambiente, para obtenção do Título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

RIO CLARO (SP)
2011

551.9
O48d Oliveira, Wellington de
Determinação da fração lábil de Ba em água produzida de petróleo utilizando a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração com a membrana fosfato de celulose (P81) como agente ligante / Wellington de Oliveira. - Rio Claro : [s.n.], 2011
89 f. : il., figs., gráfs., tabs., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Amauri Antonio Menegario

1. Geoquímica. 2. Técnica DGT - Uso da. I. Título.

A todos que acreditaram e me apoiaram

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, o criador de tudo, que me permitiu cumprir mais esta etapa da minha vida.

Aos meus pais Aparecida (*in memorium*) e Benedito.

A minha esposa Daiene pelo apoio incondicional na realização desse trabalho; as minhas irmãs Adriana e Jane por tudo que fizeram por mim durante o tempo em que moramos juntos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário pela amizade, companheirismo e paciência; por sempre me fazer sentir capaz e confiante e pela segurança e firmeza com que me orientou.

Ao professor Dr. Jose Alexandre de Jesus Perinotto por ter contribuído no meu ingresso no curso de Mestrado.

Ao Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP, que colocou à minha disposição infra-estrutura necessária para o desenvolvimento desse trabalho.

A Francisca de Assis Mattioli Gonçalves, Eleni Nadai Malagutti e Amanda Lodovico de Alcantara técnicas dos laboratórios do CEA, pela assistência durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Eduardo de Almeida do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA USP pelo grande apoio que me deu durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas de orientação Guilherme, Monizze e Camila.

Ao grande amigo Alex que me estimulou até o fim.

Enfim, agradeço a todos os amigos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A mente que se abre a uma idéia, jamais voltará ao seu tamanho original

Albert Einstein

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Metais	14
3.2 Rio Grande do norte e o Município de Mossoró	17
3.3 Bacia de Campos	19
3.4 Água subterrânea e água produzida	22
3.4.1 Água produzida	23
3.4.1.1 Compostos dissolvidos na água produzida	25
3.5 Águas superficiais	29
3.6 Utilização da água para irrigação	31
3.7 A técnica DGT	33
3.8 Difusão e Lei de Fick	38
3.9 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)	41
4. REVISÃO DA LITERATURA	43
4.1 Aplicação da DGT	43
5. MATERIAL E MÉTODOS	50
5.1 Material	50
5.2 Coleta de amostras de água	51
5.3 Montagem do Sistema DGT	52
5.4 Descontaminação e acondicionamento dos agentes ligante e difusivo	52
5.5 Capacidade de troca e fator de eluição do Ba na membrana P81..	53
5.6 Procedimento geral de imersão e eluição dos dispositivos DGT (em laboratório)	54
5.7 Curva de imersão em solução - determinação do coeficiente de difusão de Ba em celulose	54
5.8 Identificação da interferência de Na para amostragens de Ba na técnica DGT utilizando como agente ligante a membrana P81.....	55
5.9 Curvas de imersão em solução sintética com diferentes	

concentrações de NaCl	56
5.10 Efeito do pH na amostragem de Ba na técnica DGT utilizando como agente ligante a membrana P81	56
5.11 Determinação de componentes majoritários na água produzida .	56
5.12 Curvas de imersão em amostras de água produzida de petróleo.	58
5.13 Curvas de imersão em amostras de água de rio	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1 Capacidade de troca e determinação do fator de eluição do Ba na membrana P81	59
6.2 Curva de imersão em solução sintética - determinação do coeficiente de difusão de Ba em celulose	60
6.3 Identificação do efeito da salinidade na eficiência de retenção do Ba	62
6.4 Curvas de imersão de Ba em solução sintética com diferentes concentrações de NaCl e Coeficientes de difusão aparente	67
6.4.1 Curva de imersão de Ba para 0,5 mol NaCl L ⁻¹	67
6.4.2 Curva de imersão de Ba para 1 mol NaCl L ⁻¹	69
6.5 Efeito do pH na amostragem de Ba na técnica DGT utilizando como agente ligante a membrana P81.....	71
6.6 Determinação de componentes majoritários na água produzida ..	73
6.6.1 Entrada do filtro de areia (<i>on shore</i>)	73
6.6.2 Saída do filtro de areia (<i>on shore</i>)	75
6.6.3 Campos (<i>off shore</i>)	76
6.7 Curvas de imersão em amostras de água produzida de petróleo provenientes de extração <i>on shore</i>	78
6.7.1 Entrada do filtro de areia	78
6.7.2 Saída do filtro de areia	80
6.8 Curvas de imersão em amostras de água produzida de petróleo provenientes de extração <i>off shore</i>	82
6.9 Curva de Imersão em Água de Rio	85
6.10 Considerações sobre a utilização da água produzida na irrigação em relação a concentração de Ba	87
7. CONCLUSÕES	89

8. REFERÊNCIAS 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tecnologias aplicadas à remoção de compostos dissolvidos na água produzida (PETROBRÁS, 2000)	27
Tabela 2: Seletividade da Chelex 100 para cátions divalentes	36
Tabela 3: Seletividade da P81 para cátions divalentes	37
Tabela 4: Capacidade de troca da P81 para alguns elementos	38
Tabela 5: Condições operacionais do ICP OES	57
Tabela 6: Massa eluída para diferentes tempos de imersão a partir do experimento para determinação do coeficiente de difusão de Ba em celulose	61
Tabela 7: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl	63
Tabela 8: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl	63
Tabela 9: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl	64
Tabela 10: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl	64
Tabela 11: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com 1 mol L^{-1} NaCl	65
Tabela 12: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com 2 mol L^{-1} NaCl	65
Tabela 13: Massa eluída para diferentes tempos de imersão no experimento para determinação do coeficiente de difusão aparente em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	68

Tabela 14: Massa eluída para diferentes tempos de imersão no experimento para determinação do coeficiente de difusão aparente em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	70
Tabela 15: Massa eluída e concentração teórica de Ba para diferentes pH em um tempo de imersão de 4 horas.....	72
Tabela16: Concentrações de elementos majoritários presentes na água produzida de petróleo <i>on shore</i> (entrada do filtro de areia)	74
Tabela 17: Fração (%) de espécies determinadas pelo CHEAQS através da análise das concentrações dos elementos majoritários (<i>on shore</i> entrada do filtro de areia)	74
Tabela18: Concentrações de elementos majoritários presentes na água produzida de petróleo <i>on shore</i> (saída do filtro de areia)	75
Tabela 19: Fração (%) de espécies determinadas pelo CHEAQS através da análise das concentrações dos elementos majoritários (<i>on shore</i> saída do filtro de areia) ..	76
Tabela 20: Concentrações de elementos majoritários presentes na água produzida de petróleo <i>off shore</i>	77
Tabela 21: Fração (%) de espécies determinadas pelo CHEAQS através da análise das concentrações dos elementos majoritários (<i>off shore</i>)	77
Tabela 22: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água produzida entrada do filtro de areia	79
Tabela 23: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água produzida saída do filtro de areia..	81
Tabela 24: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água produzida <i>off shore</i> Bacia de Campos	84
Tabela 25: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água de rio	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização geográfica do Município de Mossoró Estado do Rio Grande do Norte, Brasil extraído de http://www.ibge.gov.br/mapas_ibge/atlas_inf.php acesso em 13/12/2010	17
Figura 2: Localização geográfica da Bacia de Campos, Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Extraído de http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/ri/port/DestaquesOperacionais/ExploracaoProducao/BaciaCampos.asp&lang=pt&area=ri acesso em 08/12/2010	21
Figura 3: Esquema do sistema de produção de óleo, do tratamento e disposição da água produzida. Adaptação de PETROBRÁS (2009)	25
Figura 4: Eficiência dos processos de tratamento na remoção de compostos dissolvidos (PETROBRÁS, 2000)	28
Figura 5: Pistão e tampa plástica usados no dispositivo da técnica DGT.....	33
Figura 6: Grupos ligantes da resina Chelex 100 ligados aos íons sódio	34
Figura 7: Disposição dos agentes difusivos e ligantes na montagem do sistema DGT	35
Figura 8: Exposição de um sal de um íon metálico (por exemplo, NaCl, KCl) ao éster resultará em troca do íon metálico do sal pelo sitio ligante fosfatados da estrutura molecular da celulose. Adaptação de Shelton (2003)	36
Figura 9: Esquema Simplificado da sequência inicial de uma Estação de Tratamento de água produzida. As amostras foram coletadas na entrada e na saída do filtro de areia	51
Figura 10: Montagem do Sistema DGT	52
Figura 11. Imersão dos dispositivos DGT	55

Figura 12: Relação de massa de Ba retida (no agente ligante) e tempo de imersão (cálculo de CD)	62
Figura 13. Efeito interferente do Na na retenção de Ba. (4 horas de imersão, 23° C)	66
Figura 14: Curva de imersão de Ba em uma solução contendo 0,5 mol NaCl L ⁻¹ ...	69
Figura 15: Curva de imersão de Ba em uma solução contendo para 1 mol NaCl L ⁻¹	71
Figura 16: Efeito do pH na retenção de Ba. (4 horas de imersão, 23° C)	73
Figura 17: Curva de imersão em água produzida de petróleo: entrada filtro de areia	80
Figura 18. Curva de imersão em água produzida de petróleo: saída do filtro de areia	82
Figura 19: Curva de imersão em água produzida de petróleo <i>off shore</i>	85
Figura 20. Curva de imersão em amostra de água de rio	87

RESUMO

Por possuir composição química complexa a água produzida de petróleo pode ser potencialmente tóxica ao meio ambiente. O Ba é um dos elementos presentes nesta água. Por este motivo a técnica DGT é extremamente viável para determinação da fração lábil desse metal. Foi utilizada a membrana difusiva 3MM e como agente ligante a membrana P81. Foram conduzidos experimentos em soluções-padrão para estabelecer o coeficiente de difusão de Ba na membrana difusiva e os efeitos das principais variáveis da técnica em relação ao tipo de amostra a ser analisada como tempo de imersão, salinidade e pH. Para determinação do Ba, amostrados pelos dispositivos DGT foi utilizada a técnica espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Após a determinação dos parâmetros necessários o método desenvolvido foi aplicado para análise das amostras de água produzida oriundas de regiões de produção *on shore* e *off shore* da Petrobras. O procedimento desenvolvido foi efetivo para determinação do elemento em amostras originárias de extração *on shore* (onde a salinidade não exerceu fator interferente) e *off shore* neste caso, limitado a uma imersão de 4 horas e com a utilização de Coeficiente de Difusão aparente que corrige o efeito da salinidade. A utilização da água produzida na irrigação, considerando-se a concentração de Ba, fica restrita às amostras *on shore* por possuírem teores de Ba coerentes com a legislação.

Palavras-chaves: água produzida, DGT, Ba, P81

ABSTRACT

Due to the complex chemical composition of oil produced water it can be potentially toxic to the environment. The Ba is one of the elements present in this water. For this reason the DGT technique is extremely viable to determine the labile fraction of this metal. Diffusive membrane 3MM was used as diffusive agent and P81 was used as chelating agent. Experiments were carried out on standard solutions to establish the diffusion coefficient of Ba on the membrane and the diffusive effects of the main variables of the technique in relation to the type of sample being considered, as immersion time, salinity and pH. For determination of Ba, sampled by DGT devices the technique of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma was used. After determining the required parameters the developed method was applied to analyze the water produced samples from production areas of Petrobras *on shore* and *off shore*. The procedure developed was effective for determining the element extraction in samples originating *on shore* (where the salinity did not have such interference) and *off shore*, in this case limited to 4 hours of immersion and the use of apparent diffusion coefficient that suits the effect of salinity. The use of water produced in irrigation, considering the concentration of Ba, is restricted to samples *on shore* because they have levels of Ba consistent with the legislation.

Key-words: produced water, DGT, Ba, P81.

1. INTRODUÇÃO

Água Produzida (AP) é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. Seu crescente volume constitui-se em um potencial problema para o meio ambiente.

Gerada nas atividades de exploração e produção de óleo e gás, pode ser considerada água de formação que é a água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo ou água de injeção, aquela injetada no reservatório para aumento da produção de petróleo. (RAY e ENGELHARDT, 1992).

Os riscos ambientais associados à AP podem variar em função das características do local em que ela ocorre, da sua disposição final e da sua composição, que é complexa e variada. Seus componentes são oriundos do reservatório, da água do mar injetada e das substâncias químicas usadas na produção: inibidores de corrosão, desemulsificantes, biocidas, sequestrantes de H_2S , entre outros. Os componentes inorgânicos da água produzida são semelhantes aos encontrados na água do mar, entretanto a salinidade pode variar em concentração chegando até quatro vezes da do mar. (OGP, 2005).

Os componentes da água produzida, geralmente, incluem minerais dissolvidos gerados na formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Alguns destes compostos dissolvidos são bastante refratários aos processos de tratamento convencionais. As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. Além destes íons, estas águas também contêm vários metais pesados. (GABARDO, 2007).

Para possibilitar o reuso da água produzida é necessário que a água atenda a padrões de qualidade que atendam a legislação, por isso os efluentes que não possuem os padrões exigidos precisam ser tratados.

O conhecimento da composição química da água produzida é fundamental para entender os efeitos do lançamento desse efluente no ambiente. Neste sentido, o monitoramento da concentração total dos metais presentes na água produzida, assim como a aplicação de métodos analíticos simples e práticos para a obtenção de informações sobre o comportamento de contaminantes inorgânicos, é de

fundamental importância. Contudo a determinação do teor total dos metais não fornece todas as informações necessárias para tomar decisões apropriadas ou, em algumas situações, conduzem a interpretações errôneas. Estudos recentes mostram a importância de conduzir determinações *in situ* e da fração lábil dos metais, por ser considerada, potencialmente, biodisponível (ANDRADE, 2005). Deste modo, além da concentração, as formas químicas com que os nutrientes, micronutrientes e elementos não-essenciais se encontram na água produzida afetam significativamente a sua disponibilidade para plantas e animais. Neste contexto, torna-se extremamente importante a determinação da fração lábil dos metais, particularmente, na água produzida tratada.

Quando a água utilizada para irrigação de cultura contiver concentrações de Ba suficiente para se obter um efeito tóxico nos vegetais, observa-se que, de acordo com Suwa et al. (2008), pode haver uma inibição na taxa fotossintética desse vegetal pela indução do fechamento estomático e dificuldade na fixação do carbono. Ressalta-se que a forma solúvel do metal pode ser acumulada pelo vegetal, o que pode resultar em alta toxicidade, uma vez que é possível transferir esta acumulação para organismos animais. Nestes, a toxicidade é dependente de sua solubilidade. O íon livre é facilmente absorvido pelo pulmão ou aparelho gastrointestinal. Depois de absorvido acumula-se no esqueleto e, em caso de exposição aguda ou crônica resulta em várias desordens, como intoxicação renal, hipertensão e mau funcionamento cardíaco. (OSKARSSON e REEVES, 2007).

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) é uma promissora ferramenta na análise de metais em sistemas aquáticos (ZHANG; DAVISON, 1995), por ser um sistema de pré-concentração multielementar *in situ* e capaz de determinar fração lábil dos metais solubilizados encontrados no sistema.

A DGT pode ser aplicada em uma variedade de metais e semi-metais provenientes de sistemas aquosos, solos e sedimentos, em condições controladas quando em escala laboratorial, ou também diretamente *in situ* (PANTHER, 2008).

Na sua concepção convencional, a DGT permite a determinação de metais livres na forma iônica, complexos inorgânicos e compostos orgânicos de baixo peso molecular contendo o metal, excluindo partículas e colóides (que não são quantificados) (GIMPEL et al., 2003).

Outra vantagem é que a DGT fornece uma concentração média (por tempo) no sistema aquoso e não apenas a concentração pontual no momento da coleta (ZHANG e DAVISON, 1995).

O dispositivo DGT utiliza um agente difusivo, convencionalmente, um gel de acrilamida-agarose e um agente ligante, geralmente a resina Chelex – 100. A função do agente difusivo é promover a difusão constante do elemento metálico a ser determinado para o agente ligante independente das variações de fluxo do sistema onde o dispositivo é imerso. O agente ligante deve reter quantitativamente o elemento a se determinado. No entanto, a montagem convencional é insatisfatória para determinação de metais alcalinos terrosos, particularmente, Ba.

Recentemente Li et al. (2005) propuseram o uso da membrana de troca iônica fosfato de celulose (membrana Whatman P81) para retenção de Cu(II), Ca(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), K(I), Na(I), Ca(II) e Mg(II). Como um trocador catiônico, a membrana é potencialmente útil para determinação de Ba em água produzida.

Também como material alternativo, foi proposto por Larner e Seen (2005) a substituição do agente difusivo convencional (gel de acrilamida agarose) por celulose (comercialmente disponível como papel cromatográfico 3MM). Em relação ao material convencional, as principais vantagens do papel cromatográfico 3MM são a maior resistência ao manuseio, menor custo e facilidade de obtenção.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a fração lábil de Ba em água produzida de petróleo (sem e com tratamento, principalmente, destinadas ao reuso em irrigação) utilizando a técnica DGT. Pretendeu-se estabelecer a viabilidade da técnica DGT como um recurso analítico para avaliação do reuso da água produzida em irrigação, levando-se em consideração a fração lábil de Ba.

Para que o objetivo principal pudesse ser atingido, foram estipulados alguns objetivos específicos que facilitaram o desenvolvimento do trabalho:

- Determinar o Coeficiente de Difusão do Ba através do agente difusivo 3MM;
- Verificar a capacidade de uso do P81 como agente ligante na técnica DGT para determinação de Ba;
- Estabelecer as principais vantagens e limitações do agente ligante (P81) para a análise de amostras de água produzida.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metais

Os metais são elementos químicos que possuem algumas características em comum, dentre elas pode-se destacar a capacidade de conduzir eletricidade e calor; têm um brilho metálico, são maleáveis e dúcteis, formam cátions, possuem elevada densidade e solidez a temperatura ambiente, com exceção do mercúrio. A partir desta definição, a maioria dos elementos da tabela periódica podem ser descritos como metais (FELTRE, 2004).

De modo geral, os metais que possuem implicação ambiental e na saúde são denominados de metais pesados e o termo tem sido utilizado quando se pretende relacioná-lo com os riscos ambientais, de toxicidade e ecotoxicidade que possam estar relacionados a sua exposição, mas o uso indevido do termo pode induzir a interpretação de que todos os metais considerados pesados possuam alta toxicidade ambiental e fisiológica.

A definição de metal pesado é considerada por Valle (2003) vaga e pouco precisa. Entre os oitenta elementos classificados como metais na tabela periódica, aqueles com peso específico compreendido entre 4,5 e 22,5 são tradicionalmente referidos como metais pesados. Considera-se como característica comum a esses metais a sua toxicidade e sua capacidade de bioacumulação nos organismos.

Von Sperling (2005), considera que o termo metal pesado não possui uma definição única, sendo que do ponto de vista ambiental, o metal pesado pode ser entendido como aquele que em determinadas concentrações e tempo de exposição oferece risco à saúde humana e ao ambiente. Há uma tendência para a utilização da terminologia mais ampla simplesmente de metal ao invés de metal pesado.

Pela divergência de interpretações a respeito do termo metal pesado, será utilizado apenas a denominação metal quando o mesmo for referido.

Na classificação dos metais pode-se encontrar os metais alcalinos que são muito reativos, principalmente com a água, produzindo gás hidrogênio e solução alcalina do hidróxido do respectivo metal, sendo o sódio e o potássio os metais alcalinos mais comuns. Também há classificação em metais alcalinos terrosos que

também são reativos, porém em menor intensidade, quando comparados aos metais alcalinos. (MAIA, 2006). Dentre os metais alcalinos terrosos destaca-se o bário.

O Bário (Ba) é um elemento químico da segunda família da tabela periódica, seu número atômico é 56. Faz parte do meio ambiente, é normalmente encontrado em águas naturais em concentrações que variam entre 0,0007 a 0,9 mg.L⁻¹ sendo que suas principais fontes são intemperismo e erosão de fontes naturais onde ocorre na forma de barita ou feldspatos ricos em Ba. Também pode ser introduzido no meio ambiente antropicamente devido a disposição de resíduos. (SAVAZZI, 2008).

A CERCLA – Priority List Of Hazardous Substances That Will Be The Subject Of Toxicological Profiles And Support Document (2007), coloca o Ba em 109º no Ranking da lista de prioridades das substâncias perigosas.

Pascalichio (2002), destaca o mecanismo de ação individual dos metais tóxicos como sendo de quatro naturezas distintas, exercendo uma atividade imunossupressora, competindo por locais de fixação de co-fatores de atividades enzimáticas (o que pode produzir bloqueio da atividade), podendo inibir enzimas vitais como as da fosforilação oxidativa e alterando estruturas celulares, principalmente na faixa lipoproteica de membranas.

Os metais na fase cinética podem sofrer absorção, serem metabolizados, armazenados temporariamente, distribuídos e excretados. Um metal pode passar pelo organismo de forma inalterada, mas também pode ser metabolizado e convertido em um metabólito ativo por possuírem efeitos bioquímicos diversos. (MANAHAN, 2000).

Os compostos de bário são usados na indústria da borracha, têxtil, cerâmica, farmacêutica, entre outras. Ocorre naturalmente na água, na forma de carbonatos em algumas fontes minerais. Não é um elemento essencial ao homem e em elevadas concentrações causa efeitos danosos no coração, no sistema nervoso, constrição dos vasos sanguíneos elevando a pressão arterial. A morte pode ocorrer em poucas horas ou dias dependendo da dose e da solubilidade do sal de bário (CETESB, 2004). O valor máximo permitido de bário na água potável de acordo com a Portaria 518 do Ministério da Saúde é de 0,7 mg L⁻¹ (BRASIL, 2004).

De acordo com Von Sperling (2005), O Ba pode ser encontrado em água poluída, em agrotóxicos, pesticidas e fertilizantes e a exposição excessiva pode causar, além da hipertensão arterial e doenças cardiovasculares, fadiga e desânimo.

Quando a água contém Ba suficiente para se obter um efeito tóxico nos vegetais, há uma inibição na taxa fotossintética desse vegetal pela indução do fechamento estomático e dificuldade na fixação do carbono, fato observado por Suwa et al. (2008) que ainda ressalta que a forma solúvel do metal pode ser acumulada pelo vegetal, o que pode resultar em alta toxicidade, uma vez que é possível transferir esta acumulação para organismos animais. Nestes, a toxicidade é dependente de sua solubilidade. O íon livre é facilmente absorvido pelo pulmão ou aparelho gastrointestinal. Depois de absorvido acumula-se no esqueleto e, em caso de exposição aguda ou crônica resulta em várias desordens, como intoxicação renal, hipertensão e mau funcionamento cardíaco. (OSKARSSON e REEVES, 2007).

O Bário tem sido pouco estudado, mas é um elemento que oferece risco a saúde humana e pode ser encontrado em grande quantidade em água produzida de petróleo.

É um elemento comum e bastante presente, com uma concentração média na crosta da Terra de até 425 mg kg^{-1} (variando de 550 a 668 mg kg^{-1} na crosta continental superior). Concentração de bário em solos naturais é de cerca de $100 \text{ a } 3000 \text{ mg kg}^{-1}$. (NOGUEIRA, 2010).

O bário pode entrar no corpo humano através do consumo de alimentos e / ou água. Portanto, o monitoramento de acumulação no solo água merece atenção. A ingestão de Ba na forma solúvel é altamente tóxicas para animais e seres humanos.

A ingestão de pequenas quantidades de água contendo Ba na forma solúvel pode resultar em vários problemas para a saúde humana como paralisia muscular, distúrbios gastrintestinais, irritação do estômago, alteração dos reflexos nervosos, inchaço do cérebro e do fígado, danos no coração, pressão alta e, em alguns casos até mesmo a morte.

Existem plantas, como as leguminosas, plantas forrageiras, castanha do Brasil e os cogumelos que podem acumular Ba.

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em resolução nº 357 de 17 de março de 2005, as águas salobras (como a água produzida) podem ser utilizadas na irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e

lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto sendo a concentração máxima de Ba permitida para esse fim máximo de 1mg L^{-1} .

3.2 Rio Grande do norte e o Município de Mossoró

Os aspectos físicos do Rio Grande do Norte são descritos pelo Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte (IDEMA) que situa o território norte-rio-grandense no hemisfério sul ocidental, sendo seus pontos extremos limitados pelos paralelos de $4^{\circ}49'53''$ e $6^{\circ}58'57''$ de latitude sul e pelos meridianos de $34^{\circ}58'03''$ e $38^{\circ}36'12''$ de longitude oeste de Greenwich.

Como se percebe através da Figura 1, o Rio Grande do Norte está situado próximo ao Equador, o que lhe confere características climáticas bem específicas, como o verão seco e a presença do sol durante a maior parte do ano.



Figura 1: Localização geográfica do Município de Mossoró Estado do Rio Grande do Norte, Brasil extraído de http://www.ibge.gov.br/mapas_ibge/atlas_inf.php acesso em 13/12/2010 (BRASIL, 2010b)

A temperatura média anual do Estado, segundo o IDEMA, está em torno de 25,5°C, com máxima de 31,3° e mínima de 21,1°, sendo a sua pluviometria bastante irregular. O número de horas de insolação mostra pouca variação de 2.400 a 2.700 horas por ano e a umidade relativa do ar apresenta uma variação média anual entre 59 e 76%.

Em cerca de 60% do Rio Grande do Norte predomina o clima semi-árido, avançando até o Litoral Norte do Estado, caracterizado por sua baixa precipitação pluviométrica, em torno de 400 a 600 mm por ano, distribuídas as chuvas nos meses de janeiro a abril.

Segundo o Diagnóstico Espeleológico do Rio Grande do Norte - IBAMA/CECAV/RN (BRASIL, 2010c), O Arcabouço Tectonoestrutural do Estado do Rio Grande do Norte está dividido em: Coberturas Continentais Cenozóicas localizadas no centro do Estado onde se tem pouca expressão, Bacias Sedimentares Mesozóicas as quais bordejam toda costa e em alguns locais chegam até o centro do Estado.

O diagnóstico indica que a Bacia Potiguar possui cerca de 48.000 km², sendo 40 % emersos e 60 % na plataforma e taludes continentais, limitando-se a norte e a leste com o Oceano Atlântico, a sul com o embasamento cristalino onde seus sedimentos estão sobrepostos discordantemente, e a noroeste com a bacia Pernambuco-Paraíba tanto os limites a sul, oeste e leste são dados por falhamentos do embasamento cristalino.

De acordo com Petta et al. (2009), o Município de Mossoró possui uma área territorial de 2.108,9 km², representando 3,9% da área do Estado do Rio Grande do Norte, constituindo-se como o segundo maior município do estado. Possui um clima muito quente e semi-árido, com estação chuvosa atrasando-se para o outono (Clima Bsw'h', em classificação climática segundo o método de Köppen). Ou seja, seco, muito quente e com estação chuvosa concentrada entre o verão e o outono. Possui uma variação pluviométrica varia de 35 a 40 % chegando extremos mensais de 0 a mais de 300 mm. Normalmente a pluviometria está aquém das exigências nutricionais de diversas culturas, sendo, no entanto, adequada para espécies do bioma caatinga, especialmente de espécies da caatinga hiperxerófila.

Os fatores relacionados indicam a necessidade de desenvolvimento de planos de ação relacionados à aplicação de irrigação que possibilitaria o desenvolvimento de uma agricultura mais consolidada na região.

Em virtude da alta produção de petróleo na região e a conseqüente produção de água conata ou de injeção nos processos de extração do petróleo, a utilização dessa água é de grande importância como alternativa para o agronegócio.

O Estado do Rio Grande do Norte é atualmente o segundo maior produtor de hidrocarbonetos no Brasil (Piquet, 2007) e o Município de Mossoró pertence à Zona de Produção Principal do Estado do Rio Grande do norte, pois possui instalações de apoio à produção.

Apesar da maior produção de petróleo no Brasil estar situado na Bacia de Campos, na região sudeste e em áreas *off shore*, compreendendo os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, a produção nos Estados de Sergipe, Alagoas e Rio Grande do Norte, existem plataformas onde não há descarte de água produzida. Como há proximidade da costa, o óleo produzido é bombeado junto com a água onde é realizada a separação óleo-água em estações de tratamento.

Pretende-se utilizar a água de descarte produzida nas estações de tratamento para irrigação na agricultura, por isso o desenvolvimento de métodos analíticos seguros para a caracterização dessa água, principalmente em relação aos metais, favorecerão tal aplicação.

O Município de Mossoró, por estar situado numa região semi árida, pode ser diretamente beneficiado com essa prática.

3.3 Bacia de Campos

A Bacia de Campos é considerada a maior reserva petrolífera da Plataforma Continental Brasileira, com cerca de 100 mil quilômetros quadrados, estende-se do Estado do Espírito Santo até Arraial do Cabo, no litoral norte do Estado do Rio de Janeiro (Figura 2). Atualmente é responsável por aproximadamente 84% da produção nacional de petróleo . (BRASIL, 2010d)

A exploração da Bacia de Campos começou no final de 1976, com o poço 1-RJS-9-A, que deu origem ao campo de Garoupa, situado em lâmina d água de 100 metros. Já a produção comercial, começou em agosto de 1977, através do poço 3-

EM-1-RJS, com vazão de 10 mil barris dia⁻¹, no campo de Enchova. (BRASIL, 2010d)

Dos 55 campos existentes hoje na Bacia de Campos, 36 são considerados maduros, ou seja, já atingiram o pico de produção. Para aumentar ao máximo a vida útil dessas áreas a Petrobras aplica novas tecnologias e consegue um aumento de 3 % no fator de recuperação de óleo na bacia. (BRASIL, 2010d)

A bacia de campos possui diversos campos de exploração sendo eles:

- Cachalote e Baleia Franca. Cachalote foi descoberto em 2002, com profundidade d'água de 1478m e a cerca de 10 km do Campo de Jubarte. O campo de Baleia Franca foi descoberto em 2003. Todos ficam em uma profundidade d'água média de 1400m e distando aproximadamente 80 km do litoral sul do Espírito Santo.
- Jubarte foi descoberto em janeiro 2001, com profundidade d'água de 1185 a 1365m e distando aproximadamente 77 Km do litoral. O Bloco fica situado na parte norte da Bacia de Campos, no litoral sul do Estado do Espírito Santo.
- Roncador, localizado na área norte da Bacia de Campos, a cerca de 125 km do Cabo de São Tomé, foi descoberto em outubro de 1996. Possui uma área de 111 km² e está sob uma lâmina d'água que varia de 1500 a 1900 metros. A produção do campo teve início em 23 de janeiro de 1999.
- Albacora Leste foi descoberto em março de 1986 e está localizado na Bacia de Campos distante aproximadamente 120 Km do litoral. A produção se iniciou em abril de 2006. O arranjo submarino consiste de 32 poços (17 produtores e 15 injetores).
- Albacora compreende uma área de 455 km² e está situado na área norte da Bacia de Campos, em profundidade d'água variando de 150 m a 1100 m, distando cerca de 110 km do cabo de São Tomé, no litoral norte do Estado do Rio de Janeiro.
- Marlim foi descoberto em janeiro de 1985. Está localizado na Bacia de Campos, distante aproximadamente 110 Km do litoral do Rio de Janeiro.

- Marlim Leste foi descoberto em janeiro de 1987 em lâmina d'água de 1251m e distando aproximadamente 120 Km do litoral.
- Campo de Marlim Sul, descoberto em novembro de 1987, está situado a cerca de 120 km do litoral norte do Estado do Rio de Janeiro, sob profundidades d'água de 800 a 2.400m e ocupando uma área de aproximadamente 884,11 km².
- Barracuda foi descoberto em abril de 1989 e está localizado na Bacia de Campos, distante aproximadamente 95 Km do litoral, sob lâmina d'água de 600 a 1100 m e ocupando uma área de 233 km².
- Caratinga foi descoberto em fevereiro de 1994 e está localizado na Bacia de Campos, distante aproximadamente 100 Km do litoral, sob lâmina d'água de 850 a 1350 m e ocupando uma área de 261 km².

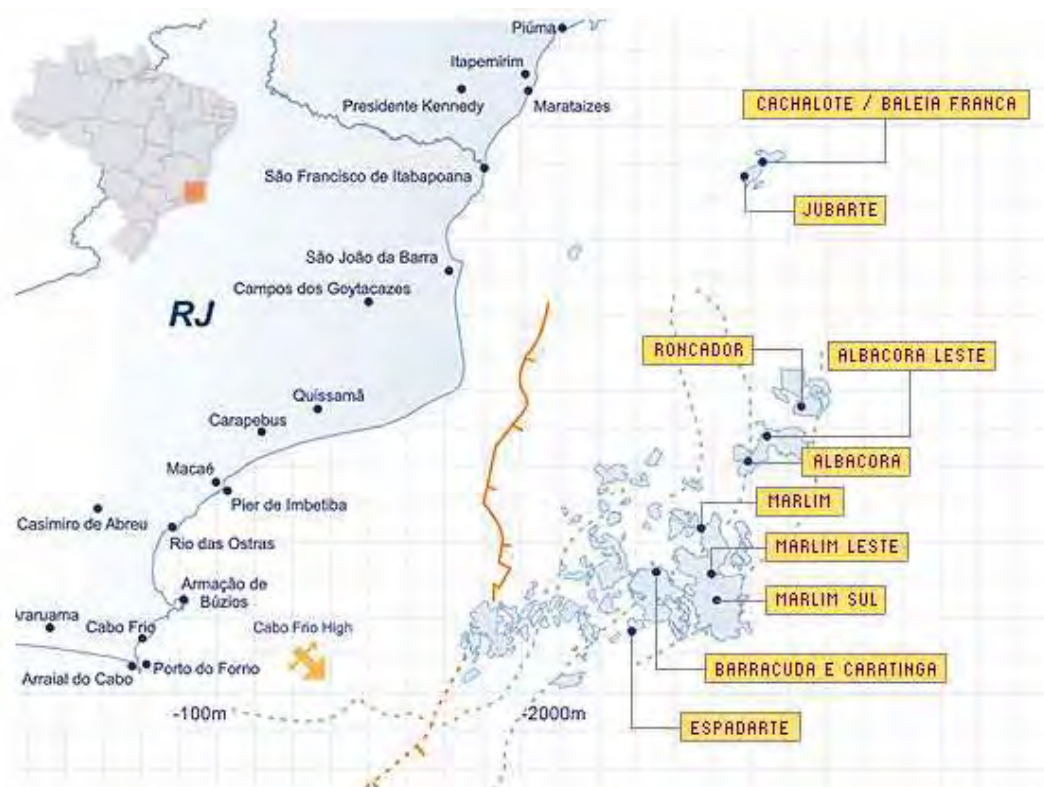


Figura 2: Localização geográfica da Bacia de Campos, Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Extraído de <http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/ri/port/DestaquesOperacionais/ExploracaoProducao/BaciaCampos.asp&lang=pt&area=ri> acesso em 08/12/2010 (BRASIL, 2010d)

3.4 Água subterrânea e água produzida

Todo solo é composto por partículas minerais que, por serem irregulares, permitem que exista espaço entre elas que podem ser preenchidos por ar ou água que originará o conceito de água subterrânea sendo classificada por Rebouças (2006) de três formas:

- Água de camada não saturada
- Água do subsolo
- Água da zona saturada

Graças a porosidade e permeabilidade do solo, é possível que a água seja extraída por meio de poços.

Considerando os espaços entre os poros das partículas minerais das rochas sedimentares onde é possível encontrar a formação de petróleo, quando não estão preenchidos por óleo, estão preenchidos por água que recebe a seguinte classificação segundo Hunt (1995):

- **Águas meteóricas:** água que está participando do ciclo hidrológico podendo ser as águas superficiais e também as águas subterrâneas que percolam da superfície para extratos mais profundos. Tem alta concentração de sódio, bicarbonato e sulfato.
- **Águas conatas:** água presente em área de acumulação fóssil que se formaram em sistemas hidráulicos fechados sem contato com a atmosfera desde a sua acumulação. Sua composição química difere da água do mar, pois ocorreram consideráveis modificações químicas após o soterramento. As águas conatas também são conhecidas como águas de formação. Normalmente, tais águas têm baixas concentrações de bicarbonato e sulfato. A concentração dos íons aumenta com a profundidade e a idade.
- **Águas juvenis:** são aquelas provenientes do manto.

A salinidade de águas intersticiais em reservatórios de arenitos aumenta de 2 a 50 g L⁻¹ a cada 300 metros de acréscimo na profundidade devido a dissolução do sal de leitos de diápiros (plugs de sal) e evaporitos e também por membranas semipermeáveis do folhelho. (HUNT, 1995).

3.4.1 Água produzida

Durante a produção de petróleo em sistemas que operam com recuperação secundária, é comum a co-produção de parte da água empregada no processo de injeção. A consequência desse fato é a geração de grandes volumes de água a serem descartados no mar. Esta água, denominada água produzida, geralmente, contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja composição varia durante a vida do campo, e cujo volume tende a crescer à medida que o campo envelhece. Em produção de petróleo, quando a água do mar é injetada para manter a pressão do poço, a água produzida torna-se eventualmente uma mistura de água de formação mais água do mar. (OGP, 2005).

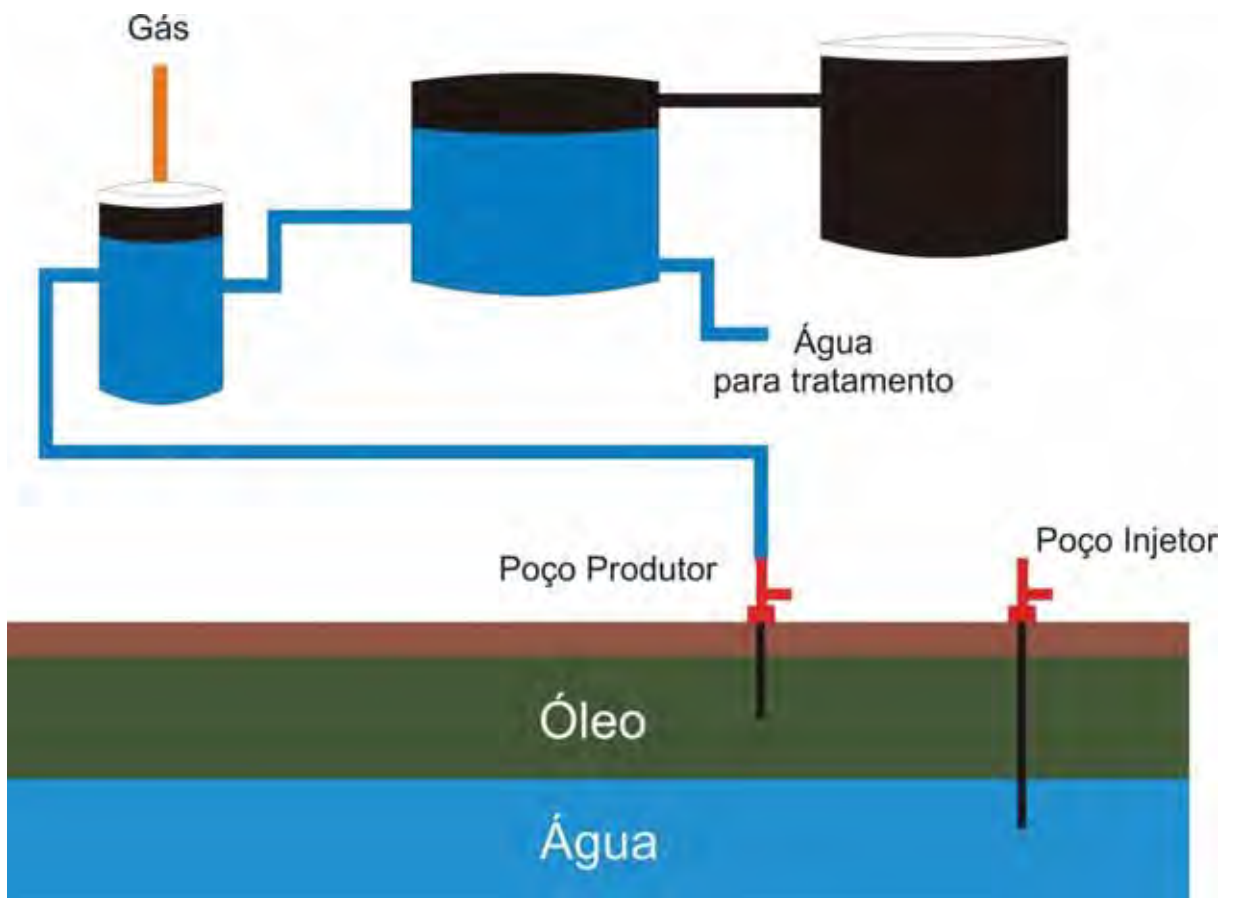
Portanto água produzida é a água trapeada em subsuperfície e entranhada na formação rochosa do reservatório. A água produzida é o maior subproduto (rejeito) na produção de óleo e gás. Com o tempo o volume de água produzida pode chegar a mais de 10 vezes o volume de óleo produzido (OGP, 2005).

Para que o petróleo acumule em quantidade comercialmente explotável é necessária a existência de rochas que permitam a sua geração (rocha geradora) e um corpo poroso de rochas permeáveis onde ele é acumulado (reservatório), coberto por uma camada impermeável que o impede de aflorar na superfície onde seria degradada sofrendo alterações físico-químicas e bacteriológicas.

A estrutura geológica mais simples onde o petróleo ocorre é chamada de formação produtora e os fluidos (óleo/ gás/ água) contidos em sua rocha porosa estão submetidos às mesmas condições de pressão. As formações produtoras podem ocorrer, dentro de uma mesma estrutura geológica, em varias profundidades formando um campo. Dentro de um campo, as zonas produtoras de gás, óleo e

água, geralmente estão separadas de acordo com a densidade do fluido que ela contém, podendo existir intercalação entre as mesmas como mostra a Figura 3. (JUNIOR, 2001)

A origem básica da água produzida juntamente com o petróleo está relacionada as condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo. Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas tende a reunir os condicionantes necessários para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes. O petróleo gerado migra então para rochas permeáveis adjacentes que, trapeadas estruturalmente por rochas impermeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório. Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas, mantendo muitas vezes, contato com os aquíferos. (SILVA, 2000)



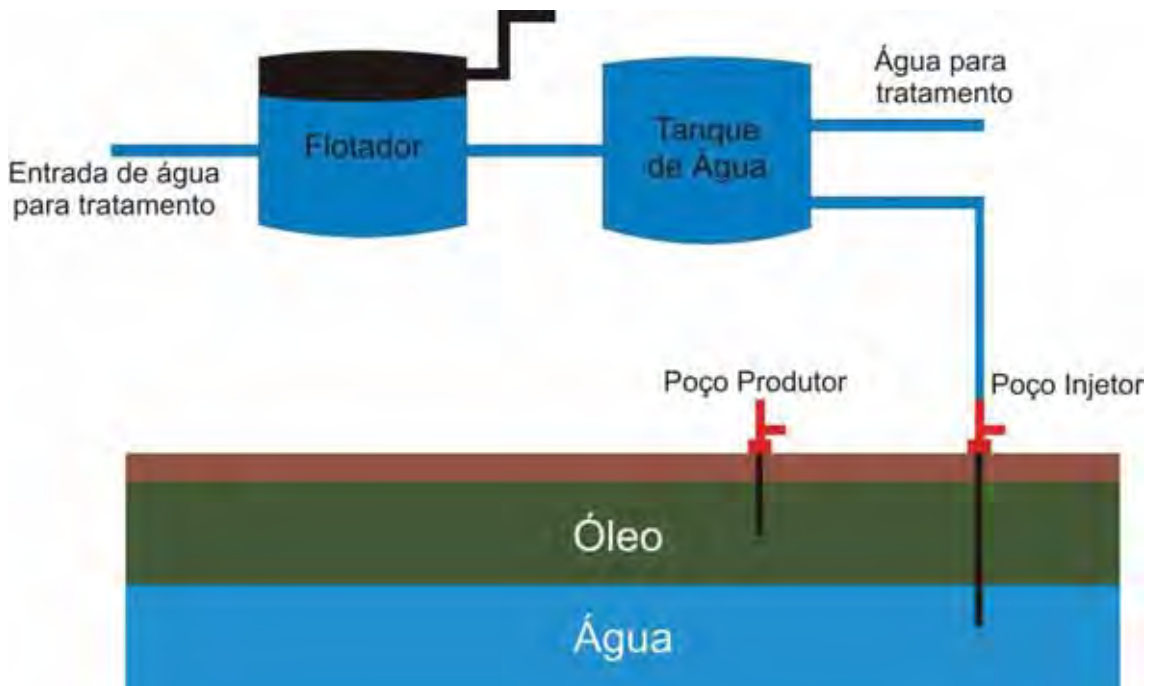


Figura 3: Esquema do sistema de produção de óleo, do tratamento e disposição da água produzida. Adaptação de SILVA (2000)

3.4.1.1 Compostos dissolvidos na água produzida

De acordo com o boletim técnico na Petrobrás nº43 (BRASIL, 2000) os compostos dissolvidos na água produzida são classificados da seguinte forma:

Compostos Inorgânicos

- Cátions: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}
- Ânions: Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-
- Vários outros metais.

Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas nos campos de petróleo estão normalmente associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. A radioatividade dessas águas se deve a presença de traços dos íons de K, U, Th, Ra(226) e Ra(228). Em presença dos ânions SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , o Ra226 pode co-precipitar com os cátions Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2++} , formando incrustações radioativas nas tubulações e facilidades de produção.

Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos naturais presentes nas águas produzidas podem ser divididos em quatro grupos principais:

- alifáticos (incluindo os naftênicos)
- aromáticos
- polares
- ácidos graxos.

A quantidade relativa e a distribuição destes compostos variam de poço para poço.

Produtos Químicos

Além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos é adicionada durante o processo de produção.

Cada sistema de produção é único na necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico-químicas.

Impacto e Legislação Ambiental

O mesmo boletim técnico nº 43 indica que o impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes presentes indicando que a ação e os efeitos sobre o meio ambiente são diferentes para cada caso específico de descarte.

A legislação ambiental brasileira, CONAMA 20/86, determina que o teor de óleos e graxas totais (TOG) máximo para o descarte de água produzida no mar, seja de 20 mg L⁻¹.

Métodos de tratamento

Assim como o grau de toxicidade da água produzida depende dos compostos nela dissolvidos, o método de tratamento segue o mesmo critério.

Ainda de acordo com o mesmo boletim técnico nº 43, os métodos de tratamento são os seguintes:

- Métodos de Remoção de Compostos Dispersos
- Métodos de Remoção de Compostos Dissolvidos (Tabela 1)
 - Precipitação
 - Troca iônica
 - Adsorção em Carvão Ativado
 - Adsorção em Zeólitos Sintéticos
 - Filtração por Membranas
 - Borbulhamento com Gás
 - Tratamento Biológico

Tabela 1: Tecnologias aplicadas à remoção de compostos dissolvidos na água produzida (PETROBRÁS, 2000)

Processos de remoção de contaminantes dissolvidos	
Metais	Material orgânico e produtos químicos
Precipitação química Troca iônica	Tratamento biológico Filtração por membrana Adsorção em zeólitos sintéticos Adsorção em carbono ativado <i>Stripping</i>

A eficiência dos métodos aplicados para remoção de contaminantes é observada na Figura 4.

Contaminantes	Eficiência de remoção (%)						
	Troca iônica	GAC	Zeólitos	Filtração por membrana	Stripping com gás	Tratamento biológico	Oxidação por ar úmido
Metais	80	baixa	-	-	-	-	-
Alifáticos >C ₅	-	10	-	-	95	baixa	~100
Alifáticos ≥C ₅	-	15	60	-	90	baixa	~100
Aromáticos (BTX)	-	95	70	90	90	baixa	~100
Naftênicos	-	95	70	10	90	baixa	~100
Fenóis	-	95	40	15	1	14-30	~100
Ácidos graxos	-	30	baixa	-	baixa	77-90	~100
Inibidor corrosão	-	20	baixa	-	baixa	baixa	~100
Inibidor incrustação	-	20	baixa	-	baixa	baixa	-
Desemulsificante	-	30	baixa	-	baixa	baixa	-
Polieletrólito	-	50	baixa	-	baixa	baixa	-
Metanol	-	n/a	baixa	-	5	80	~100
Glicol	-	n/a	baixa	-	baixa	50	~100

Figura 4: Eficiência dos processos de tratamento na remoção de compostos dissolvidos (PETROBRÁS, 2000)

O desenvolvimento de campos maduros produzem volumes crescentes de água produzida que exigem disposição, tornando-se cada vez mais importante a adoção de sistemas ambientalmente favoráveis para a utilização dessa água.

Segundo Junior (2001), em Rio Grande do Norte a coleta dos fluidos (basicamente óleo e água) é realizada em pequenas estações coletoras e bombeada para cinco estações centrais que bombeiam o petróleo bruto, produzido

em terra, até a Unidade de Processamento de Gás Natural de Guamaré onde ele é misturado com o óleo produzido no mar. Toda a água é separada do óleo, tratada e descartada para o mar através de emissário submarino.

A geração de grandes volumes de água produzida que são, geralmente descartadas no mar representa uma dificuldade para a produção de óleo em campos maduros, pois o custo do tratamento tem influência sobre o custo operacional. Por outro lado, pesquisas relacionadas à recuperação dessa água pode ser um fator de grande relevância ambiental e social, por isso a utilização dessa água para a irrigação do semi-árido do RN pode ser uma solução sócio-ambiental extremamente interessante.

A reutilização na agricultura da água produzida representa uma das alternativas mais viáveis para sua disposição final, porém as presenças de metais tóxicos podem limitar sua aplicação, devido ao risco da contaminação do solo e de transferência através da cadeia alimentar pela absorção e translocação destes elementos em plantas.

Por isso após tratamento adequado, o uso da água produzida para irrigação pode suplementar as reservas de água de regiões de baixo índice pluviométrico.

3.5 Águas superficiais

De toda água presente no planeta apenas uma pequena parcela está presente sobre a superfície na forma líquida e doce, o que torna a sua falta um problema ambiental e de saúde pública, afinal a percentagem de água apropriada para o consumo é muito baixa e seu uso indiscriminado pode causar alterações de sua qualidade.

De acordo com a Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 as águas doces podem ser classificadas em quatro categorias sendo elas As águas doces são classificadas em:

I - classe especial: águas destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;

b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

Devido às dimensões cada vez maiores da degradação da qualidade dos corpos hídricos, medidas preventivas e novas técnicas para avaliação são imprescindíveis para garantir o suprimento de água para diversos interesses dentro das cidades.

Esse quadro impõe a necessidade do monitoramento dos corpos hídricos para obtenção de dados referentes aos aspectos quantitativo e qualitativo da água sendo a DGT uma excelente ferramenta para esse fim quando pretende-se avaliar as concentrações de metais nos sistemas aquáticos.

Os metais podem ser introduzidos nos sistemas aquáticos como resultado de processos naturais como intemperismo, erosão e erupção vulcânica ou em decorrência das inúmeras atividades realizadas pelo homem. Nas águas, os metais podem ser encontrados nas formas particulada, coloidal e dissolvida. Estes metais podem ser encontrados ainda imobilizados pela matéria orgânica, principalmente substâncias húmicas, através do processo de adsorção (TAUK-TORNISIELO et al., 2008).

Nas últimas décadas, com o crescimento populacional e a intensificação de atividades humanas que envolvem o uso metais-traços, suas concentrações têm aumentado de forma generalizada nos corpos hídricos, em níveis que ameaçam a biota aquática e também nos organismos terrestres que dela se suprem, incluindo o homem.

3.6 Utilização da água para irrigação.

Segundo Bernardi (2003), a demanda de consumo pelo setor agrícola brasileiro e também pela população em geral pode ser suprido pela reutilização de águas provenientes de tratamento. Efluentes devidamente tratados podem ter aplicação nas seguintes áreas:

- Culturas de alimentos não processados comercialmente como aquelas que são consumidas cruas.
- Culturas de alimentos processados comercialmente como pomares e vinhas
- Culturas não alimentícias como pastos

- Irrigação paisagística: parques, cemitérios, campos de golfe, faixas de domínio de auto-estradas, campus universitários, cinturões verdes, gramados residenciais.
- Usos industriais: refrigeração, alimentação de caldeiras, água de processamento.
- Recarga de aquíferos: recarga de aquíferos potáveis, controle de intrusão marinha, controle de recalques de subsolo.
- Usos urbanos não-potáveis: irrigação paisagística, combate ao fogo, descarga de vasos sanitários, sistemas de ar condicionado, lavagem de veículos, lavagem de ruas e pontos de ônibus, etc.
- Finalidades ambientais: aumento de vazão em cursos de água, aplicação em pântanos, terras alagadas, indústrias de pesca.
- Usos diversos: aquicultura, construções, controle de poeira, dessedentação de animais.

Por isso quando a água de reuso for destinada a irrigação deve-se levar em consideração alguns itens importantes.

Os componentes considerados importantes em águas de reuso para irrigação agrícola, levando-se em conta seus efeitos sobre as plantas, são a salinidade, as substâncias tóxicas, o sódio, o cloro e os nutrientes. Suas concentrações na água dependem, entre outros fatores, do tipo de esgotos utilizados, especialmente da parcela de contribuição de efluentes e dos processos de tratamento empregados na recuperação da água. Seus efeitos sobre as plantas irrigadas se dão pela absorção da água pelas raízes e pelas folhas.

A salinidade pode afetar bastante o desenvolvimento de plantas irrigadas, e os teores limites variam conforme o tipo de planta irrigada (MANCUSO e SANTOS, 2003).

3.7 A técnica DGT

A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração foi desenvolvida para a utilização de medidas *in situ*, monitoramento de concentração média por tempo de exposição, especiação química de compostos inorgânicos lábeis, além das aplicações em sedimentos. Os dispositivos utilizados são comercializados e fabricados pela empresa Research Ltd, sendo a marca DGT™ registrada na Austrália. A mesma empresa fornece dois tipos de produtos relacionados à técnica; as unidades completas prontas para uso, e os componentes separados exclusivamente comercializados para fins acadêmicos, onde os componentes são fornecidos para permitir a montagem durante a realização da pesquisa.

É utilizada uma base de plástico de 2,5 cm de diâmetro juntamente com uma tampa plástica que segura e empurra os agentes difusivos e ligantes, (convencionalmente poliacrilamida como agente difusivo e resina Chelex- 100 como agente ligante) possuindo uma janela de 2 cm de diâmetro (Figura 5).

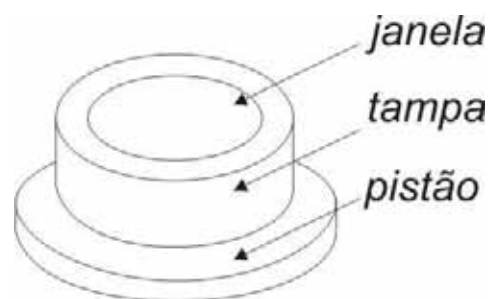


Figura 5: Pistão e tampa plástica usados no dispositivo da técnica DGT.

Convencionalmente o dispositivo utiliza como agente ligante a resina Chelex que é capaz de reter os metais que estejam na forma lábil no sistema onde o dispositivo for imerso.

A resina Chelex 100 é um composto constituído por uma cadeia extensa de carbonos (\emptyset) contendo como grupo ligante acetatos configurando um ligante bi-dentado (Figura 6).

Esta resina é emulsionada em solução de poliacrilamida, que serve de meio para retê-la e formar o disco de gel.

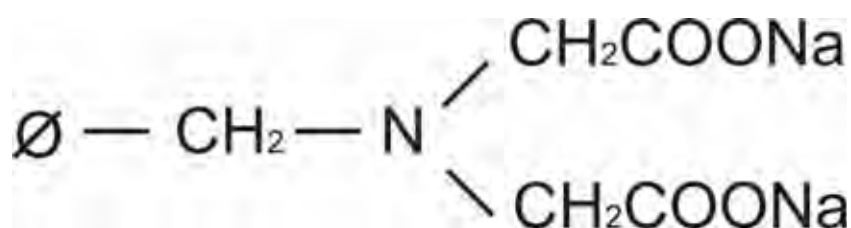


Figura 6: Grupos ligantes da resina Chelex 100 ligados aos íons sódio

Nesta técnica a quantidade do analito acumulado é proporcional a concentração externa da espécie lábil do analito, do tempo de exposição, da área superficial exposta e do coeficiente de difusão do analito e é inversamente proporcional a camada difusiva. O sistema é uma técnica mais cinética, do que de equilíbrio (DUNN et al., 2007).

O agente ligante é recoberto por uma camada de difusão de poliacrilamida colocado posteriormente a resina Chelex. Para tanto é estabelecido um Coeficiente de Difusão (CD) que indicará a taxa de difusão com que o íon atravessará a membrana difusiva. CD expresso em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (Figura 7).

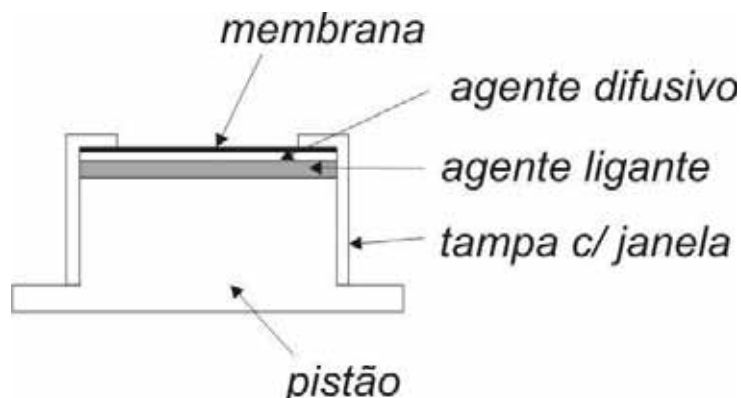


Figura 7: Disposição dos agentes difusivos e ligantes na montagem do sistema DGT

A membrana de fosfato de celulose tem sido utilizada para a ligação de íons metálicos e para separação de metais traço. Este material tem excelentes propriedades de troca iônica combinada com uma natureza hidrofílica. Os grupos funcionais, que são quimicamente imobilizados apresentam boa estabilidade química e uniformidade de cobertura em toda a superfície da membrana. A excelente mecânica, força e flexibilidade do material também o torna conveniente para a manipulação e preparação da DGT. Além disso, a eluição dos íons retidos na membrana pode ser facilmente obtida em condições ácidas para permitir a reutilização do material. (Li et al., 2002)

As membranas P81 possuem um diâmetro de 25 mm e uma espessura de 0,2 mm, são produzidas pela Whatman International Ltd, Reino Unido e é uma membrana de troca catiônica forte com alta capacidade de troca iônica, de $36 \mu\text{mol cm}^{-2}$ (WHATMAN, 2010). O grupo funcional responsável pela ligação dos íons metálicos está representado na Figura 8.

Os ésteres de celulose utilizados como membrana de separação, de acordo com Shelton (2003), têm sido aplicados para troca iônica e como adsorventes cromatográficos desde o final dos anos 1950.

O fosfato de celulose é o éster inorgânico de celulose para troca iônica mais utilizado, sendo um trocador de cátions eficaz utilizado na indústria de bio-processamento.

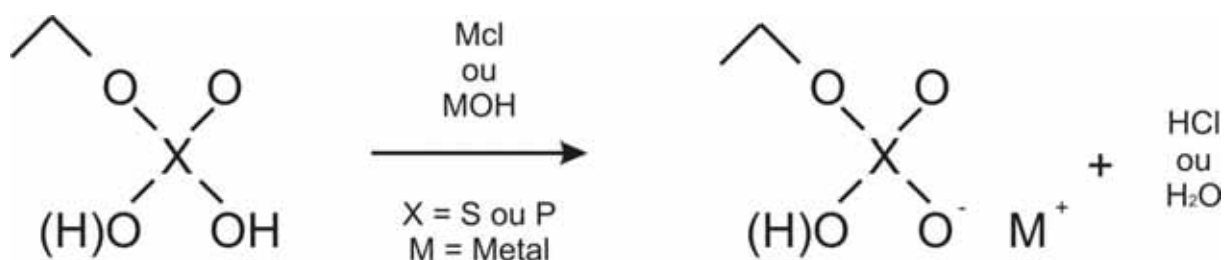


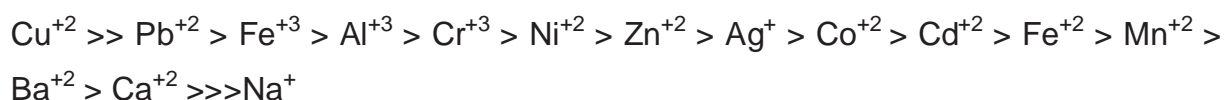
Figura 8: Exposição de um sal de um íon metálico (por exemplo, NaCl, KCl) ao éster resultará em troca do íon metálico do sal pelo sitio ligante fosfatados da estrutura molecular da celulose. Adaptação de Shelton (2003)

Segundo o manual de instruções Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin (BIO-RAD LABORATORIES, 2000) a seletividade da resina Chelex para cátions metálicos é correspondente a do ácido iminodiacético e é dada pela Tabela 2:

Tabela 2: Seletividade da Chelex 100 para cátions divalentes

Hg ²⁺	1060	Fe ²⁺	0,13
Cu ²⁺	126	Mn ²⁺	0,024
UO ²⁺	5,7	Ba ²⁺	0,016
Ni ²⁺	4,4	Ca ²⁺	0,013
Pb ²⁺	3,88	Sr ²⁺	0,013
Zn ²⁺	1	Mg ²⁺	0,009
Co ²⁺	0,615	Na ²⁺	0,0000001
Cd ²⁺	0,39		

De acordo com o mesmo manual citado anteriormente a seletividade de qualquer íon metálico também dependerá de espécies de complexação presentes no sistema, assim, o Hg²⁺ aparece com alta seletividade na presença de íons nitrato, mas na presença de íons cloreto sua seletividade cai por formar um complexo com ele. Ordem aproximada de seletividade para os cátions de nitrato ou cloreto nas soluções é:



O trabalho publicado por Li, et al. (2002) indica que todos os íons metálicos duplamente carregados tiveram maior seletividade pela P81 do que os íons de metal de carga única como K^{+} e Na^{+} como mostra a Tabela 3

Tabela 3: Seletividade da P81 para cátions divalentes

Cu^{2+}	1
Cd^{2+}	1
Zn^{2+}	0,98
Mn^{2+}	0,93
Ni^{2+}	0,4
Ca^{2+}	0,23
Mg^{2+}	0,23
K^{2+}	0,081
Na^{2+}	0,078

O mesmo trabalho relatou a capacidade de troca da P81 para íons metálicos (Tabela 4) na ordem decrescente $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$, demonstrando que a capacidade de ligação da P81 foi maior para metais de transição do que para os alcalinos e alcalinos terrosos. Contudo, esta diferença na capacidade de ligação (cerca de 5 vezes) não é tão acentuada como a da resina Chelex 100.

Tabela 4: Capacidade de troca da P81 para alguns elementos.

Elemento	Capacidade de troca ($\mu\text{mol cm}^{-2}$)
Cu^{2+}	3,22
Cd^{2+}	3,07
Zn^{2+}	4,21
Mn^{2+}	2,73
Ni^{2+}	2,58
Ca^{2+}	1,75
Mg^{2+}	1,93
K^{2+}	1,37
Na^{2+}	1,11

3.8 Difusão e Lei de Fick

Entende-se por difusão o transporte de massas de moléculas individuais por uma barreira ou espaço livre, que ocorre segundo um processo aleatório, e que depende de um gradiente de concentração. A difusão pode ser vista como um processo no qual a concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo, ou seja, a difusão é um processo no qual a diferença de concentração é reduzida através de um fluxo espontâneo da matéria. Difusão também é conhecida como a tendência que as moléculas apresentam de migrar de uma região de concentração elevada para outra região de concentração baixa e, é uma consequência direta do movimento browniano (movimento ao acaso). O processo fundamenta-se em aspectos relacionados ao soluto e solvente, temperatura, pressão, potencial químico, etc. O movimento browniano das moléculas garante que o sistema passe de um estado inicial, certamente não em equilíbrio, para um estado final de energia livre mínima e entropia máxima e, portanto, em equilíbrio. A difusão pode ser vista como um processo no qual a

concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo, ou seja, a difusão é um processo no qual a diferença de concentração é reduzida através de um fluxo espontâneo da matéria. (NETZ; ORTEGA, 2002)

A técnica DGT baseia-se na lei de difusão de Fick (ZHANG; DAVISON, 1995). A primeira lei de Fick relaciona o fluxo de material com o gradiente de concentração e descreve o processo de difusão sob condições de estado estacionário, ou seja, o gradiente de concentração não varia com o tempo.

A primeira lei de Fick estabelece que o fluxo de matéria é proporcional à diminuição da concentração e inversamente proporcional à distância relacionando o fluxo de material com o gradiente de concentração, descrevendo o processo de difusão. No entanto, na maioria dos métodos experimentais utilizados para estudar a difusão, tem-se interesse na variação da concentração com o tempo e a distância. (ATKINS, 2002)

A primeira lei de Fick descreve a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, mostrando que, se a concentração varia muito com a posição, a difusão será rápida, não havendo fluxo se a concentração for uniforme

O fluxo das partículas que se difundem pode ser um movimento provocado por uma força termodinâmica proveniente de um gradiente de concentração. As partículas atingem uma velocidade de migração constante quando a força termodinâmica for equilibrada pela força de atrito. Essa velocidade de migração é proporcional à força termodinâmica, no entanto o fluxo de partículas é proporcional a velocidade de migração e a força termodinâmica é proporcional ao gradiente de concentração. (ATKINS, 2002) De acordo com a lei de Fick, o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração. A constante de proporcionalidade é denominada coeficiente de difusão D .

O maior problema na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto em líquidos é ter-se a certeza de que o movimento randômico molecular é somente por difusão e não devido ao movimento de um determinado volume de líquido (por exemplo, convecção). Este problema pode ser evitado utilizando-se géis difusivos que são sistemas de estrutura rígida. Neste método admite-se que a rede do gel não interfere na difusão da substância em estudo.

A DGT tem sido usado desde 1993 e difere da maioria das técnicas por fornecer apenas a medida lábil do metal.

Convencionalmente, todas as espécies dissolvidas que se ligam ao agente ligante podem ser analisadas.

Na DGT o agente ligante é separado da solução de imersão por um disco de agente difusivo com 0,8 mm de espessura, desse modo, o fluxo (F) dos íons metálicos que difundem da camada do agente difusivo para o agente ligante é expresso pela equação 1 (Eq. 1):

$$F = D(C_b - C') / \Delta g \quad (1)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão do agente difusivo;

C_b = concentração do metal livre ou lábil na solução de imersão;

C' = concentração livre do metal no agente ligante;

Δg = espessura do agente difusivo.

Caso haja um rápido equilíbrio entre os metais e o agente ligante em uma forte ligação, C' é efetivamente zero se não houver saturação no agente ligante, pode-se então simplificar a Eq. 1 para a Eq. 2:

$$F = DC_b / \Delta g \quad (2)$$

De acordo com a definição de fluxo, onde M representa a massa do analito, A a área de exposição e t , o tempo da difusão, a Eq. 2 pode ser reescrita obtendo-se a Eq.3:

$$M = DC_b t A / \Delta g \quad (3)$$

Com a determinação da massa (M) do analito retida no agente ligante e eluída em meio ácido, pode-se calcular a concentração do metal na solução de imersão através da Eq. 4:

$$C_b = M \Delta g / D t A \quad (4)$$

(ZHANG e DAVISON, 1995)

3.9 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)

A determinação de metais e outros elementos em diversas amostras pode ser facilmente realizada através da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) pois a técnica possui uma grande precisão e exatidão para a quantificação dos elementos.

De acordo com Gine-Rosias (1998), as técnicas relacionadas a espectrometria de maneira geral vem sendo utilizada no Brasil desde 1976, quando foram instalados os primeiros equipamentos comerciais. A técnica foi muito bem sucedida em função da capacidade de análises multielementares em diversos tipos de amostras, o que garantiu a sua utilização em laboratórios de química analítica de rotina para as mais diversas aplicações.

Como o nome da técnica sugere, o que é fundamental para determinação dos elementos através da técnica é a emissão de fótons a partir dos átomos presentes nas amostras.

Um átomo considerado no estado fundamental (quando seus elétrons encontram-se nos orbitais mais próximos ao núcleo e em níveis energéticos mais baixos) quando recebe certa quantidade de energia pode ser excitado por absorver a energia que está sendo aplicada sobre ele e migra para uma configuração menos estável. Tal instabilidade faz com que o átomo libere a energia adquirida sob a forma de radiação luminosa com o comprimento de onda diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu, processo denominado emissão atômica. (PETRY, 2005)

Através de ICP OES, pode-se determinar mais de 70 elementos pois esta técnica baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio. A energia do plasma é usada para converter os átomos e as moléculas em um estado excitado. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são medidos por um sistema de detecção. A técnica de ICP OES apresenta capacidade multielementar e determina com boa sensibilidade elementos refratários. (CADORE, 2008).

O plasma é um gás parcialmente ionizado, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por

indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriados. (PETRY, 2005).

Em alguns equipamentos de ICP OES é possível a utilização em duas configurações diferentes, axial e radial; na visão axial a tocha está alinhada horizontalmente em relação ao sistema óptico enquanto na visão radial a tocha tem posicionamento vertical. (TREVISAN, 2007 *apud* OLIVEIRA, 2011).

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Aplicação da DGT

Os primeiros trabalhos sobre DGT (Zhang e Davison, 1995), testaram o desempenho da técnica para medidas quantitativas *in situ* de metais traço, lábeis e puderam assegurar que o transporte dos metais para a resina de troca catiônica é somente por difusão através da membrana de densidade conhecida. As medidas podem variar de 1 hora até 3 meses quando a resina é saturada, entrando dessa forma em equilíbrio, cessando a difusão. A medida obtida é independente da força iônica mas quando o pH é inferior a 5 diminui-se a aplicabilidade da técnica. Em geral a técnica pode ser utilizada como ferramenta de monitoramento por medir o fluxo de metais *in situ* e pode ser aplicado como um substituto para verificação da biodisponibilidade dos metais encontrados nos sistemas aquáticos.

Li et al. (2002) testaram a membrana de troca iônica de fosfato de celulose Whatman P81 e observaram que ela é apropriada como agente ligante da técnica DGT. O desempenho foi satisfatório para a determinação de Cu(II) e Cd(II) em água de lago. Observaram também que a utilização da P81 supera problemas do ligante convencional Chelex-100 relacionados à facilidade de manuseio, fragilidade e uniformidade do ligante, apresentando, portanto alternativas para o emprego da técnica DGT. A aplicação da membrana de fosfato de celulose P81 para troca catiônica na técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração foi utilizada para medidas de metais traço. Os autores demonstraram pela primeira vez que a membrana comercialmente disponível (Whatman P81) pode ser utilizada como agente ligante na técnica DGT. O P81 (fosfato de celulose) é uma membrana de troca catiônica cujo desempenho foi testado para medidas de Cu(II) e Cd(II) sendo possível a identificação de várias vantagens em relação ao sistema convencional como preparação mais simples e facilidade de manipulação. Os resultados experimentais sugerem a aplicabilidade da nova membrana em substituição ao sistema convencional para a determinação de Cu e Cd. Indicam também que é possível a reutilização da membrana de troca catiônica P81 após a aplicação da mesma na DGT por apresentar alta resistência mecânica. Como os

autores indicam, o aspecto mais significativo deste trabalho é que abre a possibilidade de empregar um novo material para análises na técnica DGT.

Larner e Seen (2005) demonstraram que o papel cromatográfico pode ser usado como agente difusivo na técnica DGT em combinação com a membrana P81 como agente ligante. Ao contrário do gel de poliacrilamida, o papel cromatográfico é de fácil ajuste para utilização no dispositivo, obtido comercialmente sem dificuldades e custo relativamente baixo. Foi relatado também que há uma maior reprodutibilidade dos resultados quando se usa esse material para baixa força iônica.

Buzier et al. (2006) utilizaram a DGT em efluentes domésticos demonstrando ser a técnica uma ferramenta fidedigna para o fracionamento químico de metais nesse tipo de amostra, sendo possível através dela distinguir as formas lábeis e inertes dos metais avaliados (Cu e Cd). Foram utilizados nos testes os dispositivos DGT com géis do tipo poro aberto e fechado. A combinação dos dois tipos de géis pode ser utilizada como meio de diferenciação na avaliação entre compostos inorgânicos e orgânicos, sendo que os géis restritivos (poros fechados) são capazes de determinar uma quantia suficientemente e significativa de metais complexados e lábeis. A montagem do sistema DGT bem como a utilização dos coeficientes de difusão seguiram o valores estabelecido pela empresa DGT Research.

Em outro trabalho, Buzier et al. (2006b), avaliaram a DGT para identificar a eficiência do tratamento de efluentes quantificando os metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni e Pb). Determinaram, para o tratamento de efluentes analisado que ao longo das fases de tratamento, houve um decréscimo na retenção dos metais, indicando também que a DGT é uma ferramenta interessante para na avaliação de eficiência de sistemas que visam eliminar metais.

Dunn, et al. (2007) avaliaram a técnica DGT para a monitoração em tempo integrado das mudanças de concentração de metais em águas de estuário. O estudo foi desenvolvido na Baía de Moreton na Austrália em uma região onde água do mar encontra-se com água de rio, alternando os níveis de salinidade em função da frequência de marés. As medidas das concentrações de Cu, Zn, Ni e Pb foram

medidas durante quatro períodos sucessivos considerados como alto, baixo, inundação e diminuição relativo a maré. Os resultados obtidos demonstram que as concentrações de metal pesado sofrem mudanças devido aos eventos estuarinos como velejação recreativa e os ciclos relativos às marés demonstrando que a técnica DGT é uma ferramenta muito útil no monitoramento de metais em regiões que possuem uma dinâmica muito grande de utilização para esporte e eventos naturais principalmente quando se aplica o dispositivo em vários pontos diferentes na região de estudo.

Bezerra et al. (2007) estudaram a interferência da alta salinidade encontrada em amostras de água produzida de petróleo para determinação dos metais Cd, Co, Mn e Cr utilizando ICP OES, indicando que o desenvolvimento de métodos para rastrear metais é muito importante, pois facilitam a decisão de eliminação ou utilização da água produzida. Nesse contexto, os estudos envolvendo DGT são de extrema importância pois servirão de subsídios para definição de destinação da água produzida.

Yapici et al. (2008) utilizaram a técnica DGT para especiação de metais em efluentes municipais e de minas. Tiveram por objetivo a investigação da aplicabilidade da DGT para esse tipo de amostra - onde é possível encontrar altas concentrações de Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) e Ni(II). O trabalho também proporcionou a identificação de parâmetros de utilização da DGT para especiação de elementos que são passíveis de análise pela DGT. A montagem do sistema DGT seguiu os parâmetros estabelecidos pela DGT Research. Uma das grandes vantagens da técnica DGT é que permite a interpretação dos resultados experimentais em termos de uma labilidade operacionalmente definida, sendo então simples e eficaz para a especiação e investigação química de metais traço *in situ* em amostras aquosas de resíduos urbanos e minas. Sugerem novos trabalhos que levem em consideração a espessura do agente difusivo como agente seletivo de compostos orgânicos de inorgânicos.

A DGT já foi utilizada (Sherwood, et al., 2009) para quantificação de concentrações lábeis de nove metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni e Zn) em água de mar de diversas profundidades na Ilha de Lihir na Papua Nova Guiné. Em cada

ponto estabelecido, foram montadas as unidade de DGT com espessuras de géis difusivos diferentes para a diferenciação de espécies orgânicas de inorgânicas. Foram analisadas amostras de três profundidades diferentes (50–70; 105–130; 135–155m) entre 4 e 7 dias de imersão. Foi possível com este estudo a comparação da concentração de metais lábeis na coluna d'água. Os géis mais espessos têm um tempo de residência mais longo em cima do qual podem ser lançados metais para adsorção. As unidades DGT foram montadas utilizando-se duas capas de gel difusivo em cima da resina Chelex-100 convencional e leitura foi realizada através de ICP OES. Foi o primeiro estudo realizado em águas oceânicas profundas que apresentam a limitação de não possuírem movimentação intensa da água. Para que haja difusão através do gel é necessário que haja movimento para renovação constante do analito na superfície da membrana. O estudo demonstrou que o movimento existente nessa região foi suficiente.

Pesavento et al. (2009), realizaram uma revisão sobre os métodos analíticos para determinação de concentração de metais lábeis e sua capacidade de complexação em águas ambientais. Durante a última década, segundo os autores, foram sugeridas diversas técnicas para determinação de espécies de metais em águas com composição desconhecida. Os métodos enfocaram principalmente a determinação de uma única espécie ou um grupo de espécies. Relataram que a DGT tem sido largamente utilizada para monitoramento de metais *in situ* e destacam que a DGT apresenta um simples manuseio. A simplicidade desse método e a robustez que possui a torna uma ferramenta extremamente importante na determinação de espécies lábeis.

Fan et al. (2009) testaram a membrana de acetato de celulose como agente difusivo e o poliacrilato com um grupo carboxílico como agente ligante da técnica DGT. Primeiramente realizaram imersões em soluções sintéticas de água de rio e de efluentes industriais para avaliação do coeficiente de difusão dos metais em estudo (Cu e Cd) A quantificação dos metais retidos foi realizada utilizando-se de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Os coeficientes de difusão obtidos para a membrana foram estabelecidos, para uma temperatura de 25° C, em $0,91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para água sintética de rio e $0,89 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para efluente

sintético de indústria para o Cu e $1,17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em água sintética de rio e $1,11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para efluente de indústria para o Cd.

Tonello (2009) avaliou a técnica DGT para o fracionamento entre as espécies inorgânicas e orgânicas de Al e Cu, tanto para soluções-padrão, como para as amostras de águas de rio. Concluiu que a técnica DGT se apresenta como uma excelente ferramenta analítica para investigação de íons metálicos presentes em ambientes aquáticos naturais, oferecendo a possibilidade de monitoramento contínuo.

Gao et al. (2010) trabalharam com a mobilidade de rádio e metais em efluentes lançados no rio Winterbeek na Bélgica resultante do processo de produção de fosfato de cálcio para alimentação de bovinos. Foi utilizado para investigação da mobilidade desses compostos a DGT e técnicas de extração sequencial. A técnica DGT foi utilizada para o estudo do fluxo de Ra na interface água sedimento e foi uma ferramenta extremamente segura para avaliação da diminuição ou aumento do fluxo ao longo do tempo.

Bennett et al. (2010) utilizaram dióxido de titânio como agente ligante na técnica DGT para determinação de As e Se na forma inorgânica dissolvida. Identificaram que não houve acumulação significativa para o Se(VI), em contrapartida, as avaliações laboratoriais validaram a utilização do método para quantificação de As(III), As(V) e Se(IV) para um pH entre 3,5 e 8,5 com força iônica 0,0001 a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 . Os coeficientes de difusão obtidos no estudo em 25° C foram $10,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $6,83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $8,91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente para As(III), As(V) e Se(IV), não foi obtido coeficiente de difusão para o Se(VI), portanto não houve resultados quantitativos para esse elemento. O novo agente ligante oferece uma alternativa viável na utilização da técnica DGT para quantificação de ânions ainda ressaltando que pode ser utilizada para especiação seletiva como demonstrado para o Se(VI).

Bradac, et al. (2010) trabalharam com especiação de cádmio e sua acumulação em organismos do perifiton em um riacho com consideráveis variações de concentração. A acumulação de cádmio no perifiton foi investigada sob condições

de campo, comparativamente com a concentração de Cd determinadas pela DGT, indicando que a técnica DGT pode ser utilizada para a comparação de resultados relacionados à bioacumulação. Como esperado para a técnica, a grande percentagem de Cd medido pela DGT indicou que a maior fração do metal encontrado estava na forma lábil. Identificaram que a inclusão de Fe ligadas a compostos orgânicos pode ser um fator de aumento na concentração de Cd livre, pois o Fe pode competir com o Cd pelos sítios de ligação nos ácidos fúlvicos. Puderam concluir que a técnica DGT é uma ferramenta útil na determinação de metais lábeis em diferentes concentrações na água, pois mede as concentrações médias ao longo do tempo.

McGifford, et al. (2010) usaram a técnica DGT para a avaliação de cobre em amostras usando a detecção colorimétrica com o objetivo de estabelecer novas formas de aplicabilidade da DGT nas determinações *in situ*, utilizando corantes específicos para cada metal que pretende-se quantificar. O corante metiltimol azul (MTB) foi escolhido como um ligante apropriado devido seu uso anterior na quelação de íons por separação cromatográfica de metais traço, incluindo Cd (II), Cu (II), Mn (II), Pb (II) e Zn (II), com detecção por espectrofotometria visível dos complexos. No trabalho foi utilizado uma resina de troca aniônica Dowex 1X8 para imobilizar o MTB. Os dispositivos foram montados com um disco de resina MTB coberto com o gel de poliacrilamida como camada de difusão, posteriormente foram umedecidas com tampão fosfato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ durante a montagem para garantir o não aprisionamento de ar entre as camadas. Os resultados confirmaram que os discos estavam funcionando corretamente como agente ligante da DGT, entretanto, para a absorção em diferentes concentrações, a massa de Cu (II) acumulado nos discos era de apenas 32% do esperado. Foram considerados como possíveis razões para explicar a menor massa esperada do Cu (II) acumulado: como a geração de uma camada de difusão limite pela incompleta ligação do Cu (II) pela resina MTB ou uma difusão mais baixa do que o esperado para o gel de poliacrilamida.

Österlund, et al. (2010) usaram hidreto de ferro para medição simultânea de As, Mo, Sb, V na técnica DGT. Foi possível demonstrar a partir dos experimentos que em laboratório e no campo o hidreto de ferro é adequado para determinação simultânea do arsênio, molibdato, antimonato, vanadato e tungstato, no entanto, em

pH \geq 8, a diminuição da adsorção foi observada para molibdato e antimoniato. As amostras de água que foram analisadas pela DGT continham concentrações dissolvidas relativas geralmente inferiores ao correspondente total da amostra, o que pode ser considerado normal considerando-se a complexação dos elementos nas amostras analisadas.

Luo et al. (2010) trabalharam com a formação de hidreto de ferro para a determinação de As, Se, V e Sb através da técnica DGT o que também foi realizado por Panther et al. (2008) que mediram arsênico inorgânico em águas utilizando hidróxido de ferro. Utilizaram a câmara de difusão para identificação do coeficiente de difusão do As através do agente difusivo.

Menegário, et al. (2010) avaliaram como agente ligante a *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em gel de agarose e demonstraram que os discos contendo 20% de *S. cerevisiae* e 1,5% de agarose utilizadas em substituição do agente ligante pode ser combinada com o papel cromatográfico 3MM como agente difusivo para determinação de Cd. O método proposto foi utilizado com sucesso em laboratório, em água de rio e em água do mar sendo quantitativamente vantajosos em relação ao ligante convencional quando se pretende analisar amostras com pH inferior a 5. Outra vantagem analisada foi à determinação do Cd que foi consideravelmente mais rápida que o método convencional. Como o papel cromatográfico 3MM já havia sido utilizado anteriormente ao estudo, o coeficiente de difusão para Cd era conhecido bem como para o gel de poliácridamida, mas como a taxa de retenção de Cd pela levedura é inferior a taxa de difusão do íon analisado, foi necessário a determinação de um coeficiente de difusão aparente obtendo-se o valor de $1,51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Material

Equipamentos e acessórios

Os principais equipamentos e acessórios utilizados foram:

- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (GBC, modelo integra XL) equipado com câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion) e nebulizador Concêntrico.
- espectrofotômetro UV Visível marca HACH
- Vidrarias e acessórios de laboratório;
- Pistões e luvas dos dispositivos DGT (obtidos da DGT Research Ltd)
- Equipamentos de uso rotineiro em laboratórios de química analítica, como sistemas purificadores de água, medidores de pH, termômetro, agitadores e balanças analíticas;
- Tubos de centrífuga

Reagentes e soluções

- Solução de H_2NO_3 2 mol L^{-1} para eluição
- Solução de H_2NO_3 1 mol L^{-1} para descontaminação das membranas difusivas e ligantes
- Soluções de Ba 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para imersões em amostras controle
 - Cálculo de Coeficiente de Difusão com 0,05 mol L^{-1} de NaNO_3
 - Efeito do pH (ajustado para 4, 6, 8 e 10) com 0,05 mol L^{-1} de NaNO_3
- Soluções de Ba 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; com pH ajustado para 5,5 e força iônica a 0,05; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 2 mol L^{-1} de NaCl

Foi utilizado como agente difusivo o papel cromatográfico 3MM Chr e a membrana de celulose tratada com fosfato (P81) como agente ligante, ambos produzidos pela Whatman.

Todas as soluções foram preparadas usando água purificada a uma resistividade de 18 Ω cm e reagentes grau analítico.

5.2 Coleta de amostras de água

Para conduzir os experimentos em laboratório, foram coletadas amostras de água produzida oriundas do Município de Mossoró (*on shore*) e da Bacia de Campos (*off shore*).

Cada amostra coletada continha 20 L, sendo as amostras *on shore* coletadas diretamente na estação de tratamento da água produzida, especificamente na entrada e na saída do filtro de areia (Figura 9). As amostras *off shore* foram coletadas na Plataforma PPG-1 na bacia de Campos.

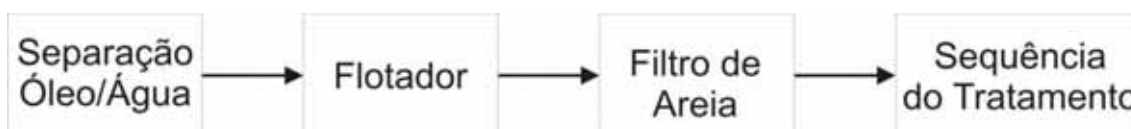


Figura 9: Esquema Simplificado da sequência inicial de uma Estação de Tratamento de água produzida. As amostras foram coletadas na entrada e na saída do filtro de areia

Contatos preliminares estabelecidos com o CENPES/PETROBRAS (Rio de Janeiro) permitiram o fornecimento das amostras de águas produzidas para os testes.

Também foram coletados 20 L de água do Rio Piracicaba (S 22,72275; W 47,65654) no município de Piracicaba Estado de São Paulo para um teste da possível viabilidade da P81 no DGT para esse tipo de amostra.

5.3 Montagem do Sistema DGT

O pistão e a tampa do dispositivo DGT (Figura 5) foram descontaminados com uma solução de ácido nítrico 10 % por 24 h.

Com o auxílio de uma pinça plástica, colocou-se sobre o pistão o agente ligante P81, seguido de duas folhas do papel 3MM (ZHANG; DAVISON, 1995; LARNER; SEEN, 2005). Acoplou-se ao dispositivo DGT a tampa de polipropileno, como mostra a Figura 10. Para evitar contaminações, o procedimento foi realizado em capela de fluxo laminar.



Figura 10: Montagem do Sistema DGT

5.4 Descontaminação e acondicionamento dos agentes ligante e difusivo

A fim de minimizar qualquer vestígio de contaminação, as membranas utilizadas em todos os experimentos foram descontaminadas em HNO_3 antes de ser cuidadosamente lavadas e armazenados em água desionizada. Este processo serviu também para proporcionar uma superfície hidrofílica desejável para facilitar a construção do conjunto da DGT.

A descontaminação da membrana de celulose tratada com fosfato (P81), utilizada como agente ligante e do papel cromatográfico (3MM), utilizado como meio

difusivo, ambos fabricados pela Whatman, foi realizada utilizando-se uma solução de ácido nítrico 1 mol L^{-1} por 24 h.

Após a imersão por 24 horas, o agente ligante e o difusivo foram lavados com água deionizada até que a concentração hidrogeniônica da solução de lavagem atingisse a neutralidade (pH entre 6,5 e 7,5).

Após a descontaminação, o papel cromatográfico foi acondicionado por 24 h em solução de nitrato de sódio $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ (LARNER; SEEN, 2005).

5.5 Capacidade de troca e fator de eluição do Ba na membrana P81

Visando estimar a capacidade de troca e a eficiência de eluição do Ba retido no agente ligante utilizado, em duas alíquotas de 40 mL contendo Ba na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, foram imersas uma membrana P81 durante 4 horas. Depois disso a massa retida de Ba foi eluída segundo procedimento descrito abaixo e determinada por ICP OES.

A partir da massa retida de Ba nas membranas foi determinada a capacidade de troca.

A massa total do Ba na solução de imersão quantificada antes da colocação da P81 e depois de sua retirada indicará o quanto do Ba foi retido pela P81.

Para determinação do fator de eluição do Ba na membrana P81 (em relação ao procedimento de eluição descrito neste trabalho), utiliza-se a relação entre a massa retida e eluída da P81.

5.6 Procedimento geral de imersão e eluição dos dispositivos DGT (em laboratório)

Após a montagem do sistema DGT, os dispositivos foram imersos nas soluções-padrão e em amostras reais.

Em condições laboratoriais, há a necessidade de agitação artificial da água para que haja renovação constante no contato da superfície da janela do dispositivo com o analito presente na amostra. Para amostras reais coletadas e analisadas em laboratório procedeu-se da mesma forma.

Foram conduzidas imersões de 12 a 48 horas duração visando à verificação da viabilidade de utilização do dispositivo em diferentes períodos de tempo. Espera-se uma relação linear da amostragem (massa retida do metal) em função do tempo de imersão.

Após a imersão, a membrana P81 foi transferida para tubos cônicos tipo Falcon de 15 mL contendo 5 mL de ácido nítrico 2 mol L^{-1} e mantidos sob agitação por 24 horas (Li et al., 2002). Em seguida, retirou-se o agente ligante do tubo e a solução foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry, ICP OES).

5.7 Curva de imersão em solução - determinação do coeficiente de difusão de Ba em celulose.

Foram preparadas quatro litros de uma solução contendo Ba na concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$; o pH foi ajustado para 5,5 e a força iônica a $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ com NaCl. Oito dispositivos DGT foram imersos nesta solução sob agitação, como mostra a Figura 11. Estabeleceram-se os seguintes tempos de imersão: 0; 12; 24; 36 e 48 h; utilizou-se a membrana P81 descontaminada como branco. O ensaio foi realizado em duplicata para todos os tempos de imersão.



Figura 11. Imersão dos dispositivos DGT

5.8 Identificação da interferência de Na para amostragens de Ba na técnica DGT utilizando como agente ligante a membrana P81

Foram preparadas seis amostras (1L) contendo o Ba na concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$; com pH ajustado para 5,5 e força iônica a 0,05; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 2 mol L^{-1} com NaCl, respectivamente, para cada uma das seis amostras preparadas.

Três dispositivos DGT foram imersos em cada uma das soluções sob agitação. Estabeleceu-se 4 horas como tempo de imersão.

5.9 Curvas de imersão em solução sintética com diferentes concentrações de NaCl

Foram preparadas duas soluções de quatro litros contendo o Ba na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$; o pH foi ajustado para 5,50 e a força iônica a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ com NaCl.

Dez dispositivos DGT foram imersos nesta solução sob agitação. Estabeleceram-se os seguintes tempos de imersão: 0; 3; 4; 5; 12; 22; 23 e 24h. O ensaio foi realizado em duplicata para os tempos 5; 12 e 24h de imersão.

5.10 Efeito do pH na amostragem de Ba na técnica DGT utilizando como agente ligante a membrana P81

Foram preparadas quatro soluções (2 L) contendo o Ba na concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$; com força iônica ajustada para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com NaNO_3 e pH em 4, 6, 8 e 10, respectivamente, para cada uma das quatro soluções preparadas.

Dois dispositivos DGT foram imersos em cada uma das soluções sob agitação. Estabeleceu-se 4 horas como tempo de imersão.

5.11 Determinação de componentes majoritários na água produzida

De acordo com Oliveira (2011), os elementos majoritários presentes na água produzida são Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, CO_3^{2+} , SO_4^{2+} e Cl^-

Os elementos Na, K, Mg, Ca, Sr e Ba foram analisados através de ICP OES seguindo as condições operacionais descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições operacionais do ICP OES

Condições operacionais do ICP OES	
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)	25
Potência do Gerador RF (W)	1150
Vazão de Ar (gás auxiliar) (L min ⁻¹)	0,5
Vazão de Ar (nebulizador) (L min ⁻¹)	0,25
Tempo de estabilização (s)	5
Nebulizador	concêntrico
Linhas analíticas usadas (nm)	
Ba (II)	493,4
K (I)	766,4
Ca (II)	317,9
Mg (II)	279,5
Sr (II)	421,5
Na (I)	588,9

Além dos metais, visando a especiação de Ba nas amostras de água produzida, foram determinadas as concentrações de cloreto, carbonato e sulfato.

Para determinação de CO₃²⁺ foi utilizado o método de titulação potenciométrica usando HCl 0,1 mol L⁻¹.

A determinação de SO₄²⁺ foi realizada através do método turbidimétrico com uso de espectrofotômetro UV Visível.

O Cl⁻ foi determinado por método titulométrico de nitrato de mercúrio. Após a determinação dos elementos, aplicou-se o programa CHEAQS (Chemical Equilibria in Aquatic Systems) Pro Version P2010.3 para a especiação do Ba.

5.12 Curvas de imersão em amostras de água produzida de petróleo

Em um béquer plástico, transferiram-se 4L das amostras de água produzidas de petróleo *on shore* coletada antes do filtro de areia, repetindo-se o procedimento para as amostras *on shore* coletadas depois do filtro de areia as amostras *off shore*, em seguida, fez-se a imersão do dispositivo DGT em cada uma delas.

Após a retirada dos dispositivos nos tempos 3, 4, 5, 12, 23, 24 e 25 horas (em duplicata para 5, 12 e 25 horas), realizou-se a eluição do metal retido no agente ligante.

5.13 Curvas de imersão em amostras de água de rio

Em um béquer plástico, transferiu-se 4 L das amostras de água de rio, em seguida, fez-se a imersão do dispositivo DGT.

Após a retirada dos dispositivos nos tempos 3, 4, 5, 12, 22, 23 e 24 horas (em duplicata para 5, 12 e 24 horas), realizou-se a eluição do metal retido no agente ligante.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Capacidade de troca e determinação do fator de eluição do Ba na membrana P81

A partir da massa retida na membrana P81, obtida através do teste descrito no item 5.5, foi determinada uma capacidade de troca de, pelo menos, 0,048 μmol de Ba por cm^2 .

A capacidade de troca é inferior a encontrada para Ca e Mg (Tabela 4), apesar do Ba apresentar características químicas semelhantes desses elementos. Apesar do baixo valor da capacidade de troca obtida para Ba, a viabilidade da P81 para o elemento Ba é concreta quando controlado o tempo de imersão dos dispositivos DGT e considerando a concentração do elemento encontrada em amostras analisadas.

O fator de eluição, obtido também a partir do teste descrito no item 5.5 foi de $0,64 \pm 0,09$. Este valor é inferior aos obtidos por Li, et al. (2002), para outros elementos, como o Ca, Mg e Na.

6.2 Curva de imersão em solução sintética - determinação do coeficiente de difusão de Ba em celulose.

A imersão dos dispositivos na solução sintética contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba visou, principalmente, avaliar a interação do elemento com o agente ligante (P81) e a sua difusão através do agente difusivo (papel cromatográfico 3MM).

A massa eluída do P81 em cada tempo de imersão estão descritos na Tabela 6.

A Figura 12 mostra a relação da massa de Ba (retida no agente ligante) e tempo de imersão (curva de imersão). Observa-se a partir desta figura uma relação satisfatoriamente linear ($y = 199x + 470$ e $R^2 = 0,995$), evidenciando ser insignificante a interação de Ba com o agente difusivo e significativa a retenção do elemento pelo agente ligante. Deste modo, pode-se considerar que novo dispositivo DGT é efetivo para amostragem de Ba em soluções aquosas nas condições avaliadas ($\text{pH} = 5,5$ e $I = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$).

A partir dos dados da Figura 12 pode-se determinar o coeficiente de difusão (CD) do Ba no papel cromatográfico 3MM (LARNER e SEEN, 2005). Assim, aplicando-se a fundamentação teórica da técnica (Eq. 4 relacionada ao fator de eluição), calculou-se o CD do Ba a 23°C , nas condições apresentadas, obtendo-se um valor de $3,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Comparativamente, Garmo (2003) relatam um valor de CD para Ba no gel poliacrilamida - agarose (material convencional) de $5,7 \cdot 10^{-6}$ a 25°C e $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ corrigido para 23°C e com um desvio padrão de 37% em $\text{pH} 5,4$.

Esta diferença entre os CD nos materiais convencionais e alternativos também foi relatada para Cd: $5,77$ e $2,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o gel poliacrilamida-agarose e papel cromatográfico 3MM, respectivamente (MENEGÁRIO et al., 2010).

Tabela 6: Massa eluída para diferentes tempos de imersão a partir do experimento para determinação do coeficiente de difusão de Ba em celulose

tempo de imersão (h)	Ba eluído P81 (ng)
0	183,98
0	186,96
12	1.988,50
12	1.956,02
24	3.327,35
24	3.509,25
36	4.624,62
36	5.053,57
48	6.255,36
48	6.389,62

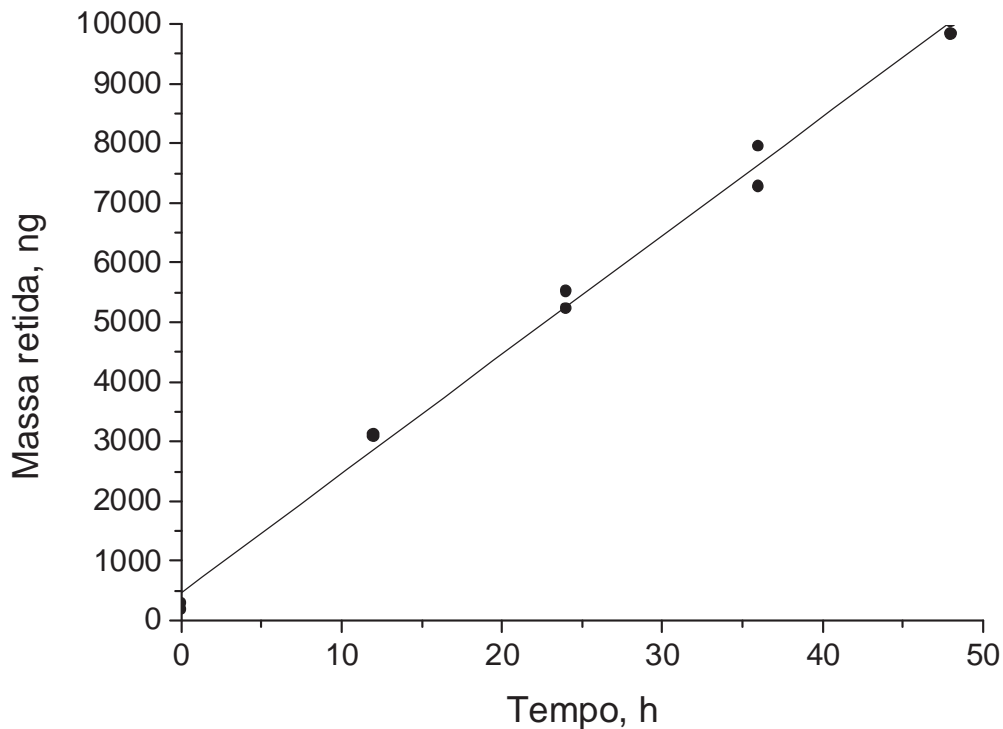


Figura 12: Relação de massa de Ba retida (no agente ligante) e tempo de imersão (cálculo de CD)

6.3 Identificação do efeito da salinidade na eficiência de retenção do Ba

De acordo com Gabardo (2007) a salinidade da água produzida pode chegar a quatro vezes a encontrada em águas oceânicas, correspondentes a cerca 3 % (aproximadamente, $0,5 \text{ mol NaCl L}^{-1}$). Assim, em função da diferença na salinidade, foram conduzidos experimentos para avaliação do efeito interferente do Na na retenção de Ba pelo ligante P81.

O efeito interferente do Na na retenção de Ba é evidenciado na Figura 13 que mostra os resultados obtidos (concentrações relativas) a partir de imersões dos dispositivos DGTs em soluções com diferentes concentrações salinas (representadas por concentrações de NaCl de 0,05; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2 mol L^{-1}).

As concentrações relativas foram calculadas dividindo-se a concentração de Ba obtida com a equação fundamental da DGT (Eq. 4) pela concentração de Ba na solução teste.

As concentrações totais de Ba na solução e a determinada pela DGT para cada molaridade estão descritas nas Tabelas de 7 a 12.

Tabela 7: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl

NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$		
Tempo de imersão (h)	[Ba] total ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Ba] eluído P81 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
4	540,38	562,69
4	540,38	632,58
4	540,38	603,50
Média \pm SD		599,59 \pm 35

Tabela 8: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl

NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$		
Tempo de imersão (h)	[Ba] total ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Ba] eluído P81 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
4	540,38	538,33
4	540,38	570,09
4	540,38	442,71
Média \pm SD		517 \pm 66,3

Tabela 9: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com 0,5 mol L⁻¹ NaCl

NaCl 0,5 mol L ⁻¹		
Tempo de imersão (h)	[Ba] total (µg L ⁻¹)	[Ba] eluído P81 (µg L ⁻¹)
4	540,38	360,65
4	540,38	338,78
4	540,38	348,05
Média ± SD		349,16 ± 10,98

Tabela 10: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com 0,75 mol L⁻¹ NaCl

NaCl 0,75 mol L ⁻¹		
Tempo de imersão (h)	[Ba] total (µg L ⁻¹)	[Ba] eluído P81 (µg L ⁻¹)
4	540,38	218,48
4	540,38	233,72
4	540,38	229,13
Média ± SD		227,11 ± 7,82

Tabela 11: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com 1 mol L⁻¹ NaCl

NaCl 1 mol L ⁻¹		
Tempo de imersão (h)	[Ba] total (µg L ⁻¹)	[Ba] eluído P81 (µg L ⁻¹)
4	506,12	213,59
4	506,12	201,41
4	506,12	209,69
Média ± SD		208,23 ± 6,22

Tabela12: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na solução com 2 mol L⁻¹ NaCl

NaCl 2 mol L ⁻¹		
Tempo de imersão (h)	[Ba] total (µg L ⁻¹)	[Ba] eluído P81 (µg L ⁻¹)
4	440,66	190,97
4	440,66	201,69
4	440,66	187,66
Média ± SD		193,44 ± 7,33

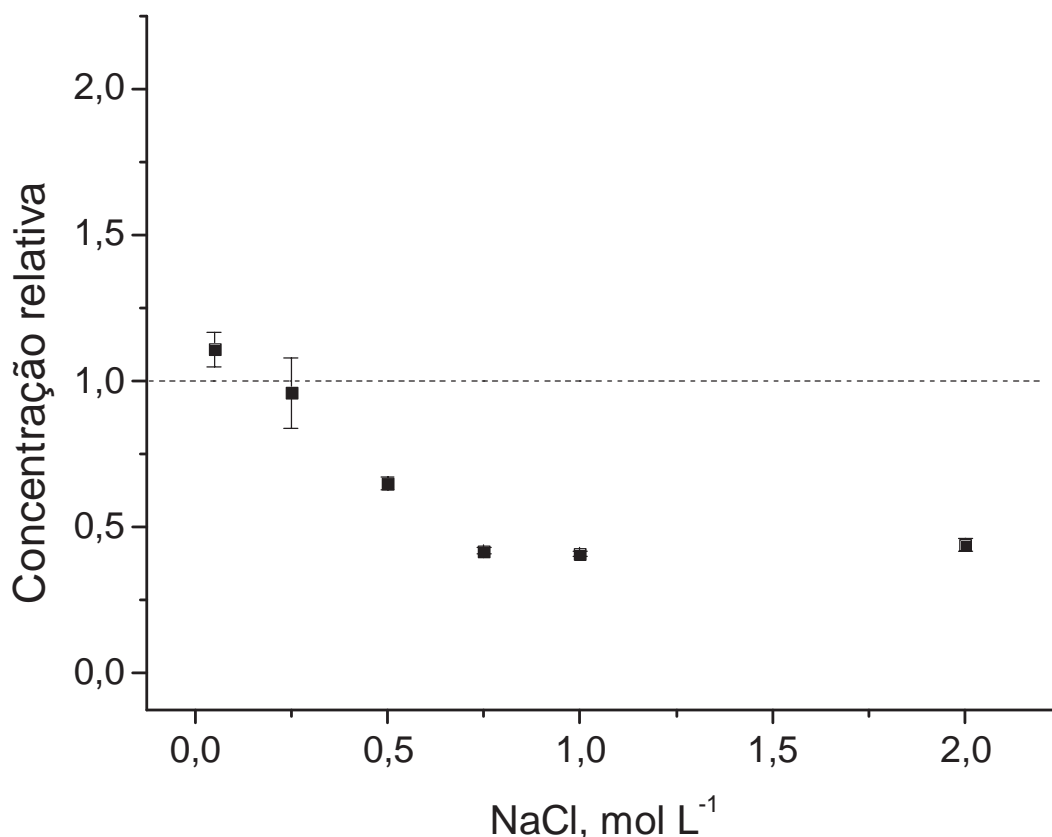


Figura 13. Efeito interferente do Na na retenção de Ba. (4 horas de imersão, 23^o C)

Para concentrações iguais ou inferiores a 0,25 mol NaCl L⁻¹ observa-se que o efeito interferente do Na não é significativo, sendo possível a utilização do CD calculado a partir da solução-padrão descrita no item 6.2 para determinação da concentração de Ba nestas soluções.

Quando a concentração de NaCl é igual 0,5 mol L⁻¹ o efeito interferente do Na passa a ter considerável relevância, pois é significativa a diminuição na massa retida do Ba. O efeito interferente ocorre, possivelmente, devido a competição entre Ba²⁺ e Na⁺ pelos sítios da membrana P81. Em comparação com a solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹, o efeito é acentuado para soluções com concentração de 0,75; 1,0 e 2 mol de NaCl L⁻¹. Contudo, neste intervalo, a supressão da retenção de Ba mantém relativamente constante.

Considerando evidente a competição entre Ba²⁺ e Na⁺ pelos sítios da membrana P81 para soluções contendo 0,5 mol L⁻¹, ou mais, de NaCl e visando

também estabelecer a magnitude deste efeito em função do tempo de imersão foram obtidas curvas de imersão (curtos e longos períodos) em solução sintética com diferentes concentrações de NaCl. Assumindo que o efeito interferente tem aproximadamente duas magnitudes, uma menor para solução $0,5 \text{ mol NaCl L}^{-1}$ e outra maior, porém, semelhante para as soluções $0,75$; $1,0$ e $2 \text{ mol de NaCl L}^{-1}$, as curvas foram realizadas utilizando soluções sintéticas contendo $0,5$ e $1 \text{ mol NaCl L}^{-1}$

6.4 Curvas de imersão de Ba em solução sintética com diferentes concentrações de NaCl e Coeficientes de difusão aparente

6.4.1 Curva de imersão de Ba para $0,5 \text{ mol NaCl L}^{-1}$

As imersões dos dispositivos DGT em solução sintética contendo $0,5 \text{ mol NaCl L}^{-1}$ seguiram os procedimentos descritos no item 5.8.

Fica evidente a partir da Figura 14 que há um aumento linear na retenção de Ba em função do tempo de imersão até quatro horas, após esse tempo há uma diminuição relevante na retenção, perdendo-se o perfil esperado para o sistema DGT. A relação de massa da Ba eluída para cada tempo de imersão pode ser observado na Tabela 13.

Considerando-se que o perfil de linearidade para retenção de Ba é obtido até o tempo de quatro horas de imersão, pode-se corrigir a interferência do Na na retenção do analito utilizando-se o conceito de coeficiente de difusão aparente (CD_{ap}). Neste caso, assume-se que a amostra tem uma molaridade similar a $0,5 \text{ NaCl L}^{-1}$ e, a partir da taxa de difusão dos íons na solução padrão (definida pelo CD_{ap}) determina-se a concentração de Ba na amostra. Também, nesse caso as imersões em amostras reais ficam restritas a períodos curtos de no máximo quatro horas de imersão.

O CD_{ap} obtido a partir da curva da Figura 14 foi $1,43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (foi obtido a partir da região linear desta figura, representada pela equação $y = -1,362 + 0,0252x$). O valor do CD_{ap} é consideravelmente menor do que o obtido em soluções-padrão evidenciando a interferência do Na, mesmo para curtos períodos de imersão.

Tabela 13: Massa eluída para diferentes tempos de imersão no experimento para determinação do coeficiente de difusão aparente em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl

tempo de imersão (h)	Ba eluído P81 (ng)
3	271,44
4	366,56
5	329,05
5	403,83
12	601,82
12	500,51
25	747,89
26	766,83
27	720,61
27	736,23

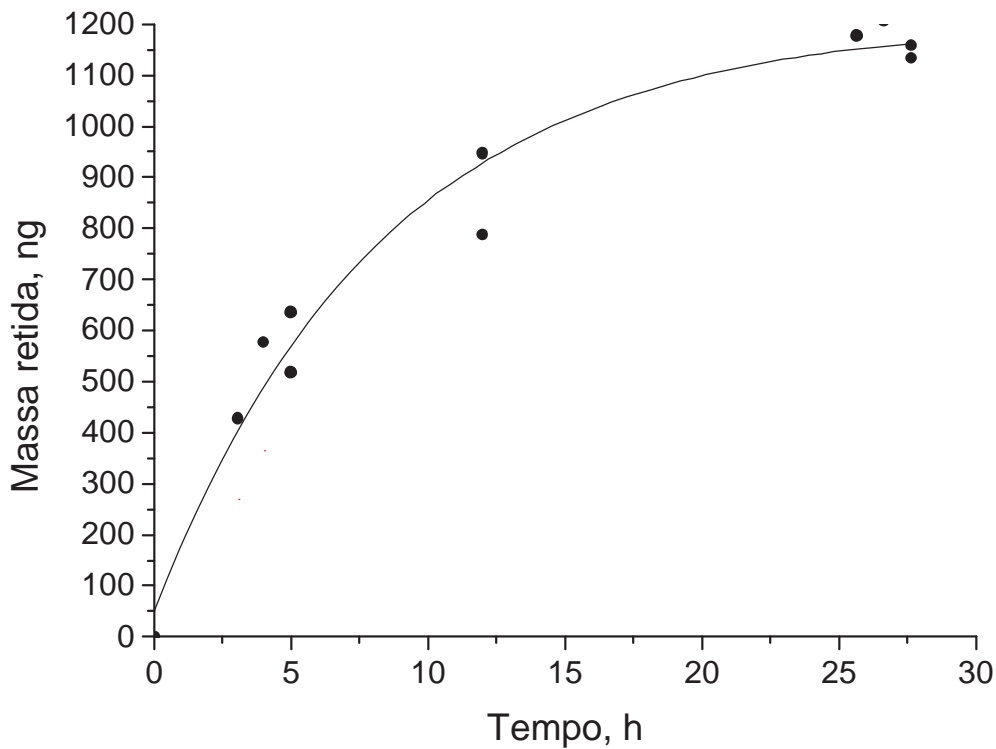


Figura 14: Curva de imersão de Ba em uma solução contendo 0,5 mol NaCl L⁻¹

6.4.2 Curva de imersão de Ba para 1 mol NaCl L⁻¹

São apresentados na Figura 15 os resultados obtidos nas imersões dos dispositivos DGT em solução sintética e a massa eluída para cada tempo de imersão na Tabela 14 contendo 1,0 mol NaCl L⁻¹. O comportamento do sistema foi semelhante ao observado para a solução 0,5 mol NaCl L⁻¹. Neste caso, o CD_{ap} obtido a partir da curva da Figura 15 foi $9,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ foi obtido a partir da região linear da Figura 15 ($y = 2,282 + 0,0255x$).

Tabela 14: Massa eluída para diferentes tempos de imersão no experimento para determinação do coeficiente de difusão aparente em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl

tempo de imersão (h)	Ba eluído P81 (ng)
3	287
4	363
5	347
5	378
12	476
12	522
22	501
13	473
24	479
24	487

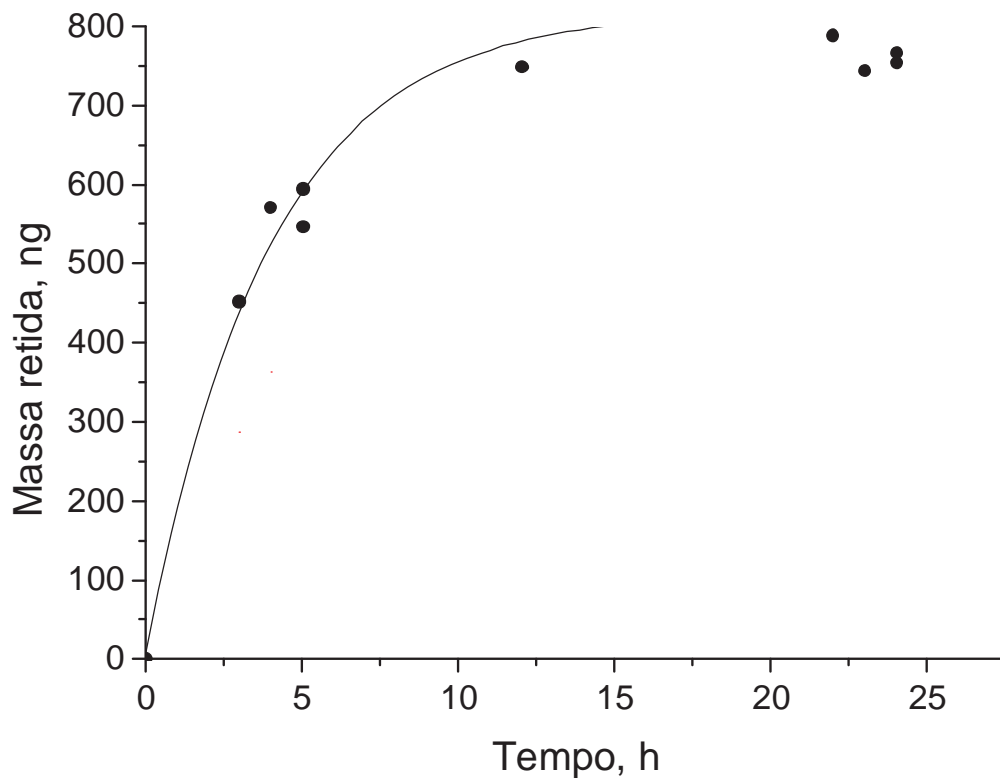


Figura 15: Curva de imersão de Ba em uma solução contendo para 1 mol NaCl L⁻¹

6.5 Efeito do pH na amostragem de Ba na técnica DGT utilizando como agente ligante a membrana P81

O efeito do pH na retenção de Ba é evidenciado na Figura 16, onde é possível a observação dos resultados obtidos (concentrações relativas) a partir das imersões dos dispositivos DGTs em diferentes faixas de pH (representados por 4, 6, 8 e 10).

As concentrações relativas foram obtidas do mesmo modo descrito para a identificação do efeito interferente do Na: dividindo-se a concentração de Ba obtida

com a equação fundamental da DGT (Eq. 4) pela concentração de Ba na solução padrão.

Considerando que as concentrações obtidas a partir da massa eluída (Tabela 15) não sofreram significativa alteração para as faixas de pH propostas em relação a concentração relativa das amostras, admite-se que não há efeito interferente na retenção de Ba na P81 para a faixa de pH avaliada.

Tabela 15: Massa eluída e concentração teórica de Ba para diferentes pH em um tempo de imersão de 4 horas.

Tempo de imersão (h)	pH	[Ba] teórico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ba eluído P81 ng
4	4	521,9	526
4	4	521,9	751
4	6	521,9	666
4	6	521,9	631
4	8	521,9	578
4	8	521,9	511
4	10	521,9	541
4	10	521,9	668

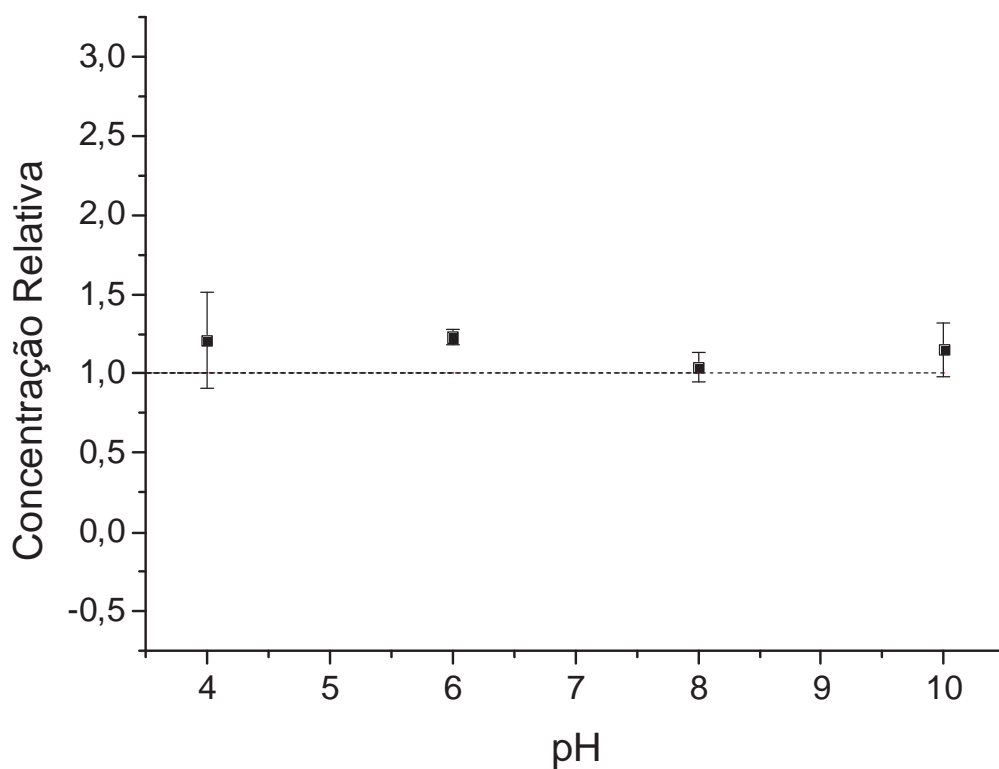


Figura 16: Efeito do pH na retenção de Ba. pH analisado para as faixas da água produzida (4 horas de imersão, 23° C)

6.6 Determinação de componentes majoritários na água produzida

6.6.1 Entrada do filtro de areia (*on shore*)

A especiação de Ba após foi determinada a partir das concentrações obtidas para elementos majoritários presentes na água produzida (Tabela 16) com a aplicação do software CHEAQS apresentando as frações de Ba descritas na Tabela 17 em um pH de 8,61.

Tabela16: Concentrações de elementos majoritários presentes na água produzida de petróleo *on shore* (entrada do filtro de areia)

Elemento	Concentração
	mg L ⁻¹
Ba	0,76
Ca	31,79
K	35,28
Mg	23,09
Na	571,6
Sr	3,29
SO ₄	3,66
Cl	844
CO ₃	269,95

Tabela 17: Fração (%) de espécies determinadas pelo CHEAQS através da análise das concentrações dos elementos majoritários (*on shore* entrada do filtro de areia)

Espécie	Fração
	%
Ba ²⁺	83,68
Ba(OH) ⁺	0
Ba(CO ₃) _{aq}	6,99
BaH(CO ₃) ⁺	8,16
Ba(SO ₄) _{aq}	0,27
Ba(SO ₄) ₂ ²⁻	0
BaCl ⁺	0,89

6.6.2 Saída do filtro de areia (*on shore*)

A especiação de Ba para a amostra saída do filtro de areia foi obtida da mesma forma que a entrada do filtro de areia, considerando-se as concentrações obtidas para elementos majoritários presentes na água produzida (Tabela 18) com a aplicação do software CHEAQS apresentando as frações de Ba descritas na Tabela 19 em um pH de 8,97.

Tabela18: Concentrações de elementos majoritários presentes na água produzida de petróleo *on shore* (saída do filtro de areia)

Elemento	Concentração mg L ⁻¹
Ba	0,035
Ca	0,86
K	39,93
Mg	3,19
Na	477,8
Sr	0,034
SO ₄	1,5
Cl	512
CO ₃	278,95

Tabela 19: Fração (%) de espécies determinadas pelo CHEAQS através da análise das concentrações dos elementos majoritários (*on shore* saída do filtro de areia)

Espécie	Fração %
Ba ²⁺	75,78
Ba(OH) ⁺	0
Ba(CO ₃) _{aq}	15,69
BaH(CO ₃) ⁺	7,88
Ba(SO ₄) _{aq}	0,12
Ba(SO ₄) ₂ ²⁻	0
BaCl ⁺	0,52

6.6.3 Campos (*off shore*)

Na amostra de água produzida *off shore* foram determinadas as concentrações dos elementos majoritários identificados na Tabela 20 e a especiação de Ba também foi obtida com a aplicação do software CHEAQS apresentando as frações de Ba descritas na Tabela 21 em um pH de 6,37.

Tabela 20: Concentrações de elementos majoritários presentes na água produzida de petróleo *off shore*

Elemento	Concentração
	mg L ⁻¹
Ba	9,476
Ca	6130
K	559,6
Mg	348,1
Na	28530
Sr	548
SO ₄	82,41
Cl	51400
CO ₃	140,93

Tabela 21: Fração (%) de espécies determinadas pelo CHEAQS através da análise das concentrações dos elementos majoritários (*off shore*)

Espécie	Fração
	%
Ba ²⁺	68,07
Ba(OH) ⁺	0
Ba(CO ₃) _{aq}	0,01
BaH(CO ₃) ⁺	1,3
Ba(SO ₄) _{aq}	0,71
Ba(SO ₄) ₂ ²⁻	0
BaCl ⁺	29,9

6.7 Curvas de imersão em amostras de água produzida de petróleo provenientes de extração *on shore*

6.7.1 Entrada do filtro de areia

A curva de imersão obtida para esta amostra é apresentada na Figura 17. Observa-se a partir desta curva uma relação linear ($R^2 = 0,9881$), evidenciando ser inexistente a interferência de Na na retenção de Ba nesta amostra.

Na Tabela 3 são apresentados as concentrações de Ba determinadas utilizando a DGT (para vários tempos de imersão) e a concentração total de Ba determinada por ICP OES na amostra de água produzida. Foi utilizada a Eq. 4 para determinar a concentração de Ba pela DGT. Assumiu-se que neste tipo de amostra de água produzida a concentração de Na é inferior a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 22) assim, foi utilizado para o cálculo o CD obtido na solução-padrão de Ba. Observa-se a partir da Tabela 22 que os resultados obtidos foram concordantes com os valores esperados.

Através da Especificação realizada através da aplicação do programa CHEAQS (Tabela 17), é possível identificar que 92,73% das espécies identificadas pelo programa encontra-se na forma lábil, que é possível de ligação a P81.

Obtida uma média de $749,35 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba (através da DGT) que corresponde a 98% do valor total de Ba na amostra, é possível identificar que são coerentes os dados obtidos pela DGT.

Tabela 22: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água produzida entrada do filtro de areia.

tempo de imersão (h)	[Ba] total amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Ba] determinado DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)
3	760	1477,5*
4	760	758,4
5	760	797,4
5	760	970,8
12	760	758,3
12	760	782,4
23	760	639,7
24	760	709
25	760	651,2
25	760	677
Média \pm SD		749,35 \pm 100,7

* *out line* não considerado para obtenção da média e SD (n = 9)

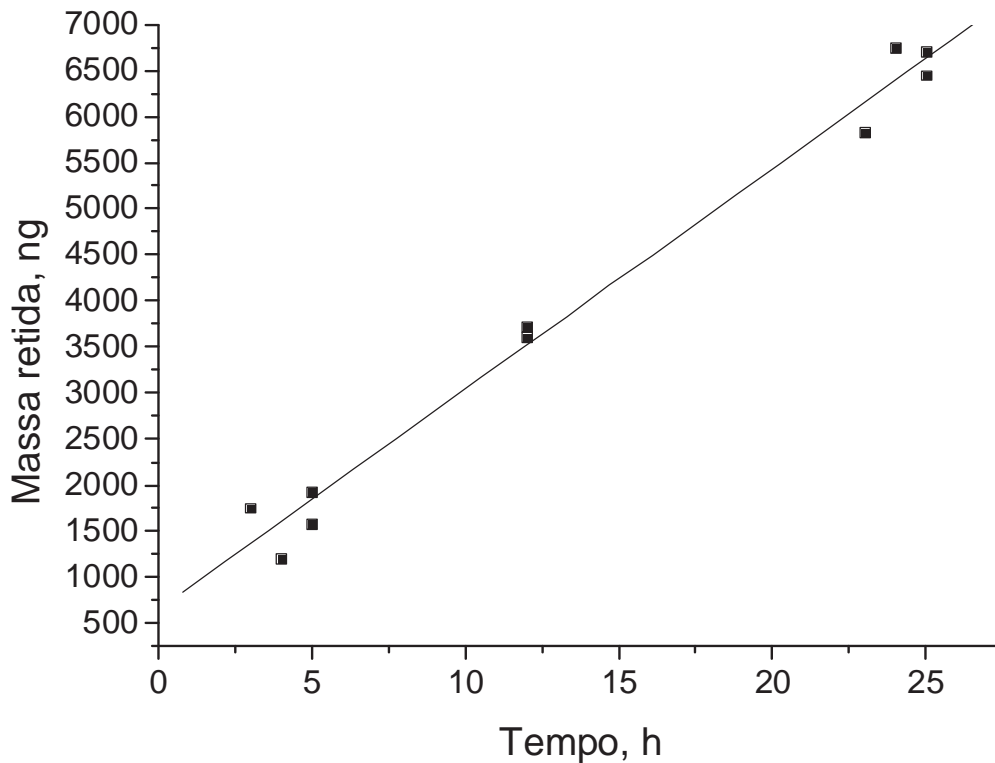


Figura 17: Curva de imersão em água produzida de petróleo: entrada filtro de areia.

6.7.2 Saída do filtro de areia

A curva de imersão obtida para a amostra coletada na saída do filtro de areia esta amostra é apresentada na Figura 18. É possível observar também para esta amostra que a curva de imersão apresenta uma relação linear ($R^2 = 0,982$), o que indica a inexistência da interferência de Na na retenção do analito em estudo.

As concentrações de Ba determinadas pela DGT e a concentração total de Ba na amostra determinados por ICP OES estão representados na Tabela 23. Seguindo o mesmo método anterior, foi utilizada a Eq. 4 para determinação da concentração de Ba pela DGT. Como não houve interferência na retenção de Ba

nos tempos de imersão estipulados, o CD utilizado foi o obtido na solução-padrão de Ba. É possível observar que os resultados foram coerentes com o esperado.

A Tabela 19 evidencia em quais espécies o Ba é encontrado na amostra, podendo ser observado que 84% do total de Ba encontra-se na forma lábil possuindo assim capacidade de ligação a P81.

Sendo o valor médio da concentração de Ba encontrada pela DGT, para essa amostra, de $41 \mu\text{g L}^{-1}$, e a concentração total de Ba na amostra de $35 \mu\text{g L}^{-1}$, pode-se entender que a fração lábil presente na amostra também é correspondente ao encontrado através do CHEAQS.

Tabela 23: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água produzida saída do filtro de areia.

tempo de imersão (h)	[Ba] total amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Ba] determinado DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)
3	35	45
4	35	32
5	35	42
5	35	38
12	35	45
12	35	45
23	35	40
24	35	41
25	35	46
25	35	37
Média \pm SD		$41 \pm 4,5$

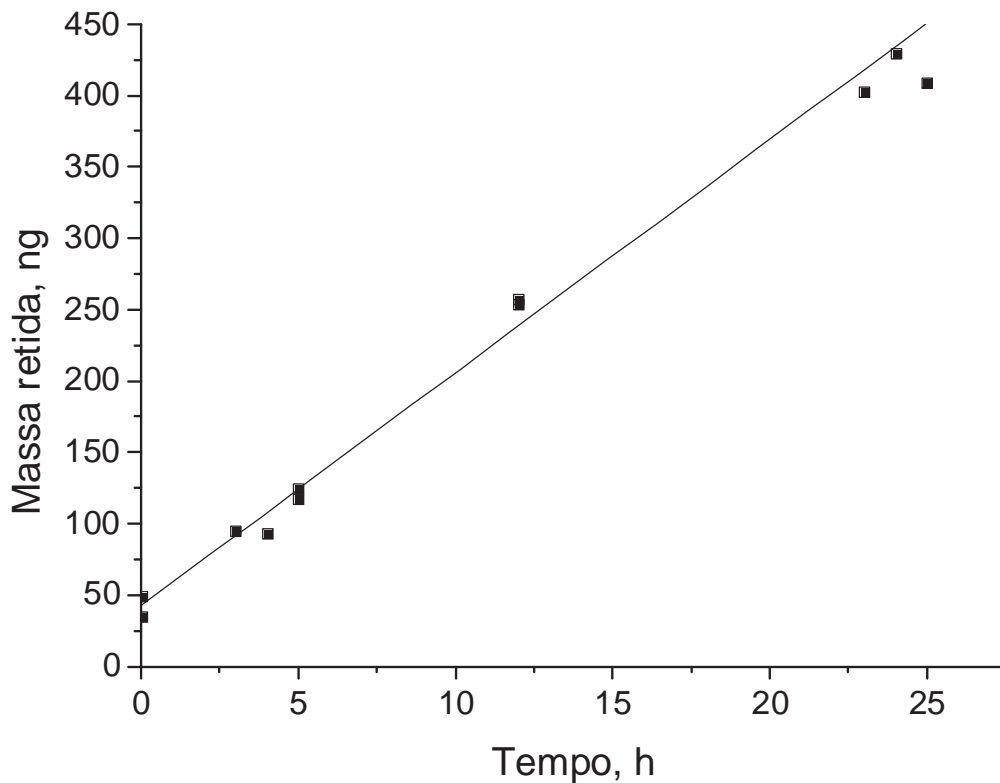


Figura 18. Curva de imersão em produzida de petróleo: saída do filtro de areia

6.8 Curvas de imersão em amostras de água produzida de petróleo provenientes de extração *off shore*

Foi analisada a amostra provenientes de extração *off shore* de petróleo oriundas da Bacia de Campos. A curva de imersão obtida para esta amostra é apresentada na Figura 19. Observa-se a partir da curva observada na Figura 19 que existe uma faixa de linearidade que corresponde a um tempo de imersão de 4 horas, para tempos superiores percebe-se o efeito interferente de Na.

Na Tabela 24 são apresentados as concentrações de Ba determinadas utilizando a DGT (para vários tempos de imersão) e a concentração total de Ba determinada por ICP OES na amostra de água produzida de Campos. Foi utilizada a

Eq. 4 para determinar a concentração de Ba pela DGT. Foi utilizado o CD_{ap} aparente obtido a partir da imersão na solução contendo 1mol L^{-1} de NaCl.

Na Tabela 24 observa-se que os resultados foram concordantes até um tempo de imersão correspondente a 4 horas, sendo que, em tempos superiores, a retenção do Ba fica comprometida pela competição dos sítios ativos da P81 com outros elementos principalmente o Na.

Para comparação da fração lábil determinada pela DGT com a determinada pelo CHEAQS foi considerada apenas a média das concentrações de Ba referentes as primeiras 4 horas de imersão, sendo obtido um valor de $7142\ \mu\text{g L}^{-1}$ correspondente, para essa faixa de análise, a 65% da concentração total de Ba determinada para a amostra.

Como a fração lábil determinada pelo programa corresponde a quase totalidade da concentração de Ba (99%), acredita-se que a diferença entre essa concentração e a determinada por DGT esteja relacionada à complexação do Ba com outros elementos não indicados pela análise do programa por não se ter conhecimento detalhado de toda composição química da amostra.

Tabela 24: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água produzida *off shore* Bacia de Campos.

tempo de imersão (h)	[Ba] total amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Ba] determinado DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)
3	9480	7686,56
4	9480	6598,17
5	9480	5526,57
5	9480	5977,43
12	9480	2968,58
12	9480	2944,90
23	9480	1798,21
24	9480	1598,68
25	9480	2077,05
25	9480	1626,71
Média \pm SD		3880 \pm 2323

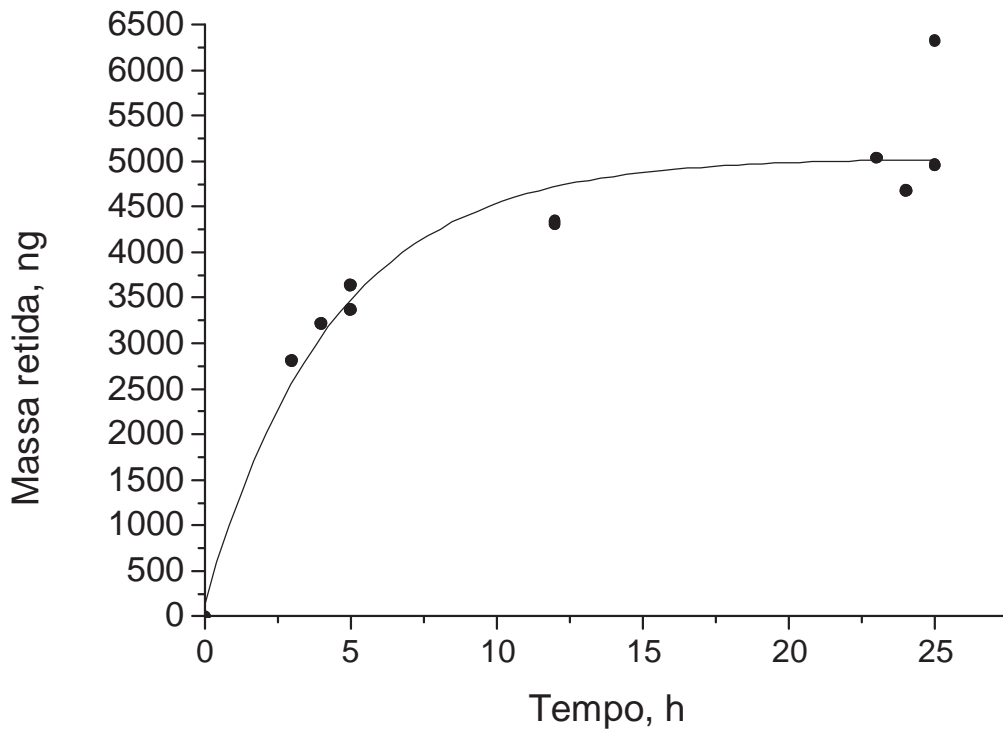


Figura 19: Curva de imersão em água produzida de petróleo *off shore*

6.9 Curva de Imersão em Água de Rio

Foi analisada a amostra de água de Rio, provenientes do Rio Piracicaba, Município de Piracicaba - SP. A curva de imersão obtida para esta amostra é apresentada na Figura 20. Observa-se a partir desta curva uma relação linear ($y = 12,17173x + 19,79121$ e $R^2 = 0,98572$).

Na Tabela 25 são apresentados as concentrações de Ba determinadas utilizando a DGT (para vários tempos de imersão) e a concentração total de Ba determinada por ICP OES na amostra de água de rio. Foi utilizada a Eq. 4 para determinar a concentração de Ba pela DGT. Por se tratar de água de rio com baixa salinidade assumiu-se que neste tipo de amostra a concentração de Na é inferior a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, assim, foi utilizado para o cálculo o CD obtido na solução-padrão de Ba. Observa-se a partir da Tabela 25 que os resultados obtidos foram concordantes com os valores esperados.

Tabela 25: Concentrações de Ba determinadas pela DGT e concentração total determinada por ICP OES na amostra de água de rio.

tempo de imersão (h)	[Ba] total amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Ba] determinado DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)
3	50	76,6
4	50	66
5	50	73,7
5	50	69,7
12	50	55,5
12	50	48,7
22	50	44,3
23	50	44,3
24	50	49,5
24	50	52,1
Média \pm SD		58 \pm 12,3

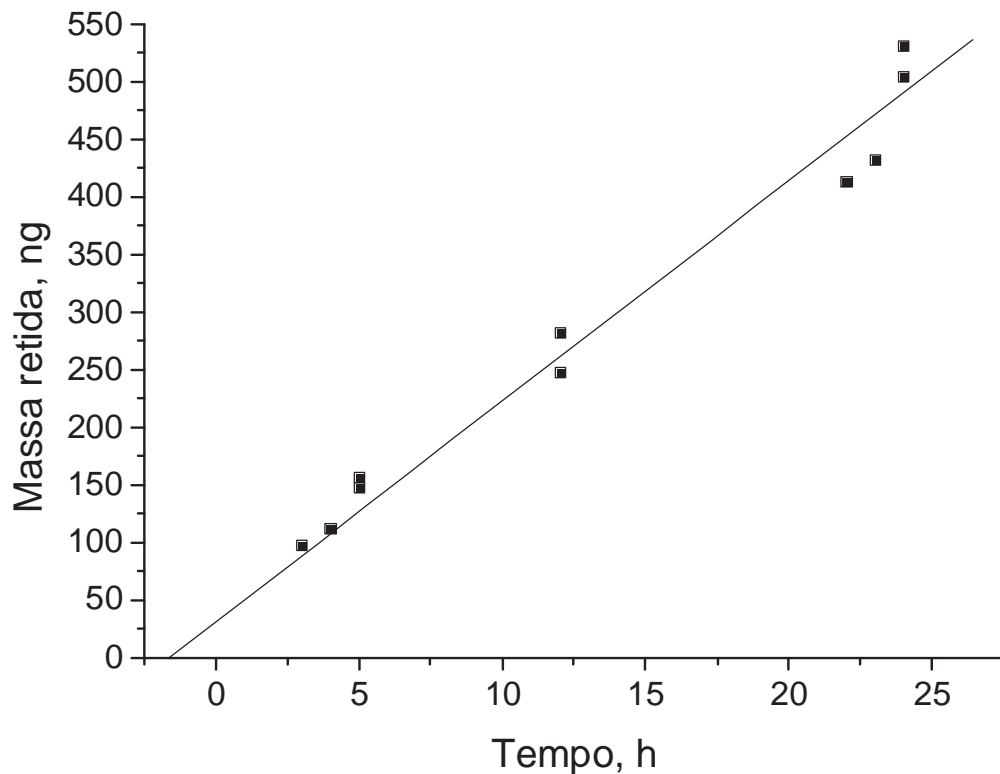


Figura 20. Curva de imersão em amostra de água de rio

A imersão realizada em água de rio sugere que existe a possibilidade de aplicação da técnica nesse tipo de amostra, por isso, outros estudos deverão ser realizados nesse sentido a fim de comprovar essa possibilidade.

6.10 Considerações sobre a utilização da água produzida na irrigação em relação a concentração de Ba

A resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, como citado anteriormente, define que a concentração máxima de Ba permitida para a irrigação é de 1mg L^{-1} . Esse valor é considerado tanto para utilização de águas doces e salobras (como a água produzida).

Os resultados obtidos para a amostra de água produzida *on shore* entrada do filtro de areia identificaram uma concentração total de Ba de $0,76 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto a média obtida pela DGT foi de $0,75 \text{ mg L}^{-1}$.

Considerando apenas a concentração total de Ba na amostra, não há discordância em relação ao uso na irrigação considerando-se apenas esse elemento.

Sendo a fração lábil de Ba quantificada pela DGT um pouco inferior ao valor total, pode-se considerar que a disponibilidade do elemento quando empregado em alguma cultura irrigável não é igual a concentração total.

Como não é conhecida a concentração do Ba antes da entrada do flotador, que, de acordo com o Figura 9 é um processo de tratamento anterior a entrada do filtro de areia, não é possível afirmar se o Ba foi retido pelo sistema de tratamento ou as concentrações do elemento na água produzida extraída dos poços coletores possuem a concentração encontrada.

A amostra analisada após a saída do filtro de areia também resultante de extração *on shore* possui uma concentração total de Ba de $0,035 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto a média encontrada pela DGT de $0,041 \text{ mg L}^{-1}$, também com valores inferiores ao permitido pela legislação.

Considerando as duas amostras extraídas dos mesmos poços coletores, a eficácia na retenção do Ba nos filtros de areia é considerável.

Em relação a amostra obtida de extração *off shore*, identifica-se a inviabilidade da utilização da mesma para irrigação pois a concentração total do Ba medida foi de $10,97 \text{ mg L}^{-1}$, quase que onze vezes maior que a permitida.

Se for considerada apenas a fração lábil da amostra obtida pela DGT (considerando apenas as 4 primeiras horas de imersão), a concentração média obtida foi de $7,14 \text{ mg L}^{-1}$, que também é muito superior ao permitido.

A fração lábil dos metais deve ser levada em consideração quando se pretende a utilização na agricultura, pois é a fração do metal que estará disponível para os organismos.

Outros parâmetros de qualidade (como a salinidade, por se tratar de água produzida) deverão ser analisados para identificar a real possibilidade de seu uso na irrigação.

7. CONCLUSÕES

O agente difusivo 3MM e o ligante P81 podem ser utilizados para amostragem de Ba em água produzida de petróleo *on shore* (oriundas de Mossoró, RN) que apresentam salinidade inferior a $0,5 \text{ mol NaCl L}^{-1}$, sendo o CD de $3,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Foi caracterizado como efeito interferente na técnica DGT o efeito da salinidade, que influi diretamente na retenção do Ba pela membrana P81. Propõe-se um procedimento para redução dessa interferência (em amostras contendo altos teores de sódio: $0,5$ e $1 \text{ mol NaCl L}^{-1}$) que consiste na utilização de coeficientes de difusão aparente sendo $1,43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para amostras com teor salino descrito como superior a $0,5 \text{ mol NaCl L}^{-1}$ e $9,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para amostras com teor salino descrito como superior a $1,0 \text{ mol NaCl L}^{-1}$.

O procedimento foi satisfatório para águas com as concentrações salinas descritas (oriundas de extração *off shore* da Bacia de Campos, RJ), porém, o tempo de imersão foi limitado a 4 horas.

O pH, para a faixa analisada, não possui efeito limitante no uso da P81.

O dispositivo proposto além de mais robusto possui fácil manuseio se comparado ao convencional. O preço final do novo dispositivo é bastante inferior ao dispositivo convencional sendo também mais fácil sua aquisição no mercado.

Considerando os resultados obtidos para Ba nas amostras de água produzida, considera-se que as de extração *on shore* podem ser aplicadas na irrigação independentemente de ser coletada antes da entrada ou depois da saída do filtro de areia. A amostra *off shore* possui concentração muito superior a permitida o que inviabiliza sua aplicação na irrigação.

O dispositivo proposto foi também eficaz na determinação de Ba para uma amostra de água de Rio (oriundas do Rio Piracicaba, SP), entretanto estudos mais detalhados devem ser desenvolvidos para identificar se o método é realmente eficaz para esse tipo de amostra.

8. REFERÊNCIAS

AMERY, F. et al. The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments. **Analytica Chimica Acta**, n. 670, p.24-32, 2010.

ANDRADE, C. F. F.. **Avaliação *in situ* da especiação de metais traço no estuário da lagoa dos patos utilizando o sistema DGT**. 2005. 86 f. Dissertação (Mestrado) - UFRG, Rio Grande, 2005.

ATKINS, P.; PAULA, J.. **Físico Química**. LTC, 2002.

BENNETT, W. W. et al. New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium(IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent. **Anal. Chem**, p.7401-7407, 2010.

BERNARDI, C. C.. **Reuso de água para irrigação**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Isea-FGV, Brasília, 2003.

BEZERRA, M. A. et al. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta**, n. 68, p.985-991, 2007.

BIO-RAD LABORATORIES. **Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin.**, 2000.

BRADAC, P. et al. Cadmium speciation and accumulation in periphyton in a small stream with dynamic concentration variations. **Environmental Pollution**, n. 158, p.641-648, 2010.

BRASIL. **PORTARIA GM/MS Nº 518, de 25 de março de 2004**. Disponível em: <http://www.saude.mg.gov.br/atos_normativos/legislacao-sanitaria/estabelecimentos-de-saude/qualidade-de-agua-potavel/portaria_518.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2010.

BRASIL. **Mapas Escolares**. Disponível em:

<http://www.ibge.gov.br/mapas_ibge/atlas_inf.php>. Acesso em: 14 jul. 2010b.

BRASIL. **Diagnóstico Espeleológico do Rio Grande do Norte**. Disponível em:

<www.ibama.gov.br/cecav/download.php?id_download=292>. Acesso em: 14 jul. 2010c.

BRASIL. **Bacia de Campos**. Disponível em:

<<http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/ri/port/DestaquesOperacionais/ExploracaoProducao/BaciaCampos.asp&lang=pt&area=ri>>. Acesso em: 08 dez. 2010d.

BRASIL. **Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar**. Bol. Técnico, Rio de Janeiro, 2000.

BRAVIN, M. N. et al. RHIZOtest: A plant-based biotest to account for rhizosphere processes when assessing copper bioavailability. **Environmental Pollution**, n. 158, p.3330-3337, 2010.

BUZIER, R. et al. Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. **Science Of The Total Environment**, n. 358, p.277-285, 2006.

BUZIER, R. et al. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. **Chemosphere**, n. 65 , p.2419-2426, 2006b.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Quim. Nova**, Xxx, v. 31, n. , p.1533-1542, 2008.

CERCLA, **Priority List of Hazardous Substances of Toxicological Profiles and Support Document**, U.S. Department of Health and Human Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology, Cooperation with the U.S. Environmental Protection Agency, December, 2007

CETESB. **Toxicidade do Ba.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#bario>>. Acesso em: 23 jun. 2010.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 20, de 18 de junho de 1986.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 06 ago. 2010.

CONAMA. **RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 06 ago. 2010.

DIVIS, P. et al. Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio) available trace metal concentrations in river water. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, Olomouc, n. , p.2239-2244, 2007.

DUFFUS, J. H. **Química Pura e Aplicada.** IUPAC, n. 74, p. 793-807, 2002.

DUNN, R. J. K. et al. Evaluation of the *in situ*, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. **Environmental Pollution**, p.213-220, 2007.

FAN, H. et al. Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for the measurement of Cu²⁺ and Cd²⁺ in waters. **Talanta**, 2009.

FELTRE, R.. **Química Geral.** Sao Paulo: Moderna, 2004.

GABARDO, I. T. **Caracterização Química e Toxicológica da Água Produzida Descartada em Plataformas de Óleo e Gás na Costa Brasileira e seu Comportamento Dispersivo no Mar.** 2007. 261 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRN, Natal, 2007.

GAO, Y. et al. Mobility of radium and trace metals in sediments of the Winterbeek: Application of sequential extraction and DGT techniques. **Environmental Pollution**, n. 158 , p.2439-2445, 2010.

GARMO, Y. A. et al. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. **Anal. Chem.**, n. 75, p.3573-3580, 2003.

GIMPEL, J. et al. *In situ* trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis and filtration. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 138-146, 2003.

GINE-ROSIAS, M. F.. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente**. Piracicaba: CPG/CENA, 1998.

HUNT, J. M.. **Petroleum geochemistry and geology**. New York: W.h. Freeman And Company, 1995.

IDEMA. **Aspectos Físicos do Rio Grande do Norte**. Disponível em: <<http://www.idema.rn.gov.br/contentproducao/aplicacao/idema/principal/enviados/index.asp>>. Acesso em: 08 set. 2010.

JUNIOR, L. M. B.. **BIOSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM ÁGUAS DE PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**. 2001. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

LARNER, B. L.; SEEN, A. J. Evaluation of paper-based diffusive gradients in thin film samplers for trace metal sampling. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, p. 349-355, 2005.

LI, W. et al. Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. **Analytica Chimica Acta**, n. 533, p.193-202, 2005.

LI, W. et al. Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals. **Analytica Chimica Acta**, n. 464, p.331-339, 2002.

LUO, J. et al. Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). **Anal. Chem.**, n. 82, p.8903-8909, 2010.

MAIA, D. J., BIANCHI, J. C. A. **Química**. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2006.

MANAHAN, S. E. **Toxicological chemistry, environmental chemistry**. Boca Raton, CRC Press LLC, 2000.

MANCUSO, P.C.S., SANTOS, H.F., **Reuso de água**. São Paulo: Manole, 2003. 579p.

McGIFFORD, R. W. et al. Direct colorimetric detection of copper(II) ions in sampling using diffusive gradients in thin-films. **Analytica Chimica Acta**, n. 662, p.44-50, 2010.

MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; DURRANT, S. F.. Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, n. 683, p.107-112, 2010.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G.. **Fundamentos de Físico-Química**. Artmed, 2002.

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study. **Journal Of Hazardous Materials**, Xxx, n. 181, p.1148-1157, 2010.

OGP. **The international association of oil & gas producers: fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment**. 364. ed. London, 2005. 36 p.

OLIVEIRA, E. P.. **Desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas para a determinação de elementos traço e majoritários em amostras de água produzida**. 2011. 176 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

ÖSTERLUND, H. et al. Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. **Analytica Chimica Acta**, n. 682, p.59-65, 2010.

OSKARSSON, A.; REEVES, A. L. **Handbook on the Toxicology of Metals: Barium**. Academic Press Inc, 2007. p. 407-414.

PANTHER, J. G. et al. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters. **Analytica Chimica Acta**, n. , p.133-142, 2008.

PASCALICCHIO, A. A. E. **Contaminação por metais pesados; saúde pública e medicina ortomolecular**. 132p. Annablume, 2002.

PESAVENTO, M. et al. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review. **Analytica Chimica Acta**, p.129-141, 2009.

PETRY, C. F.. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PETTA, R. et al. Integrações e Análises Urbanas do Plano Diretor de Mossoró utilizando-se SIG e Sensoriamento Remoto. In: XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2009, Natal. **Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**.

PIQUET, R., SERRA, R. V. **Petróleo e região no Brasil: o desafio da abundância**, 352p., Garamond, Rio de Janeiro, 2007

RAY, J P; ENGELHARDT, F R. **Produced Water: Technological Environmental Issues and Solutions**. New York: Plenum Press, 1992. 616 p.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G.. **Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 2006.

SANGI, M. R.; HALSTEAD, Michael J.; HUNTER, Keith A.. Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. **Analytica Chimica Acta**, Dunedin, n. 456, p.241-251, 2002.

SAVAZZI, E. A. **Determinação da presença de Bário, chumbo e cromo em amostras de água subterrânea coletadas no aquífero bauru**. 2008. 87f. dissertação (mestrado). Faculdade de ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto – universidade de são Paulo, ribeirão preto, 2008

SHELTON, M. C.. **Encyclopedia of Chemical Technology: Cellulose Esters, Inorganic Esters**. John Wiley & Sons, Inc, 2003.

SHERWOOD, J. E. et al. Deployment of DGT units in marine waters to assess the environmental risk from a deep sea tailings outfall. **Analytica Chimica Acta**, p.9, 2009.

SILVA, C. R. R., **Água produzida na extração de petróleo**. 2000, 27f. monografia (especialização). Escola Politécnica – Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Paulo, 2000

SUWA, R. et al. Barium Toxicity Effects in Soybean Plants. **Arch Environ Contam Toxicol**, n. 55, p.397-403, 2008.

TAUK-TORNISIELO, S. M.; MENEGÁRIO, A. A.; GONÇALVES, F. A. M. Metais nas águas do rio Corumbataí. In: TAUK-TORNISIELO, S. M.; ESQUIERRO, J. C. **Bacia**

do rio Corumbataí – aspectos socioeconômicos e ambientais. 1° ed. Consórcio PCJ, p.105-118, 2008.

TONELLO, P. S.; MENEGÁRIO, A. A.; ROSA, A. H. Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river waters. **Analytica Chimica Acta**, Lancaster, n. 558, p.162-168, 2007.

TONELLO, P. S.; **Uso das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e ultrafiltração com fluxo tangencial no estudo da labilidade de Al(III) e Cu(II) em sistemas aquáticos.** 2009. 124 f. Tese (Doutorado) - Unesp, Araraquara, 2009.

VALLE, C. E. do. **Meio Ambiente: acidentes, lições, soluções.** Editora SENAC, São Paulo, 2003

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade e ao tratamento de esgotos.** 452p. UFMG, 3 ed., 2005.

WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films. **Analytical Chemistry**, Lancaster, n. 77, p.5440-5446, 2005.

WHATMAN. **Whatman cellulose acetate membranes.** Disponível em: <<http://www.whatman.com/products.aspx?PID=195>>. Acesso em: 10 nov. 2010.

WEBB, J. A.; KEOUGH, M. J. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. **Marine Pollution Bulletin**, Melbourne, n. 44, p.222-229, 2002.

YAPICI, T. et al. Investigation of DGT as a metal speciation technique for municipal wastes and aqueous mine effluents. **Analytica Chimica Acta**, Ottawa, n. 622, p.70-76, 2008.

ZHANG, H.; DAVISON, W., Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the *in situ* Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, Lancaster, v. 67, n. 19, p.3391-3400, 1995.

ZHANG, H; DAVISON, W., Direct *In situ* Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films. **Analytical Chemistry**, Lancaster, v. 72, n. 18, p.4447-4457, 2000.

ZHANG, H.; SCALLY, S.; DAVISON, W. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, Lancaster, n. 558, p.222-229, 2005.